



**Paulo de Jesus Lança Morgado Pereira Zagalo**

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

## **Medição do Efeito Eletro-óptico em Filmes Poliméricos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Física**

Co-orientadores: Paulo António Martins Ferreira Ribeiro,  
Prof. Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa  
Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos  
Raposo, Prof. Auxiliar, Universidade Nova de  
Lisboa

Júri

Presidente: Doutora Maria Isabel Simões Catarino  
Arguente: Doutora Maria Helena Figueiredo Godinho  
Vogal: Doutora Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março, 2017**



## **Medição do Efeito Eletro-óptico em Filmes Poliméricos**

Copyright © Paulo de Jesus Lança Morgado Pereira Zagalo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.





## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Professor Doutor Paulo Ribeiro, e à minha co-orientadora, a Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, pela oportunidade de realizar esta dissertação e pela orientação, total disponibilidade e apoio que sempre demonstraram.

Aos meus colegas, Inês Marques, Gonçalo Barreto, Filipe Bernardo, Pedro Custódio e Gonçalo Carvalho pela sua ajuda e amizade no decorrer deste trabalho e durante o curso.

Às oficinas do Departamento de Física, em particular ao Senhor Faustino, pela prontidão e atenção ao detalhe demonstrados na fabricação das peças utilizadas neste trabalho.

À Professora Doutora Susana Sérgio, na preparação dos elétrodos de alumínio por evaporação térmica e pela disponibilização do laboratório.

Ao Adérito Santos pela ajuda no dimensionamento dos desenhos técnicos no *SolidWorks*.

À minha família, em particular à minha avó e padrinhos, pelo apoio e carinho ao longo destes anos.

Aos meus pais e à Filipa por todo o amor, motivação e apoio incondicional sem os quais todo este processo teria sido sem dúvida mais penoso.



## RESUMO

---

Foi investigada a criação de propriedades eletro-ópticas em filmes finos de poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil)(PAZO). Para este fim, produziram-se filmes finos de PAZO sobre suportes com uma camada de elétrodo através das técnicas de derramamento e camada sobre camada. As propriedades eletro-ópticas dos filmes produzidos foram conseguidas através de polarização térmica, utilizando-se polarização elétrica direta ou polarização por descarga de corona. A actividade eletro-óptica foi medida através a técnica de varrimento do interferómetro de Michelson. A actividade eletro-óptica foi investigada para cada tipo de filme produzido e para cada tipo de polarização, relativamente às suas tensões e temperaturas de polarização. Os resultados obtidos revelaram ter um comportamento consistente tanto para as tensões como para as temperaturas de polarização, apresentando um aumento do coeficiente eletro-óptico face a um aumento da temperatura ou da tensão de polarização. Os filmes de derramamento polarizados por descarga de corona apresentaram uma actividade eletro-óptica mais elevada embora os coeficientes eletro-ópticos medidos tenham apresentado valores pobres. Foi obtido um valor máximo de  $0,53 \pm 0,09 \text{ pm/V}$  para filmes polarizados a  $120^\circ\text{C}$ , com uma tensão na grelha de 1000 V.

**Palavras-chave:** Filmes finos, PAZO, Coeficiente eletro-óptico, Derramamento, Camada sobre camada, Polarização elétrica direta, Descarga de corona, Interferómetro de Michelson

---



## ABSTRACT

---

The creation of electro-optic properties on poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil)(PAZO) thin films was investigated in this work. For this purpose PAZO thin films were obtained either by casting from solution or by the Layer-by-Layer (LBL) technique, onto electroded solid supports. Films' electro-optical features were achieved by thermal poling, either by using electrical poling or corona discharge poling. The electro-optical activity was measured through a scanning Michelson interferometer technique. The electro-optical activity was investigated for each type of film and for each poling procedure, in terms of poling temperature and voltage. Results revealed consistent behavior with both polarizing temperature and voltages, with both electro-optical coefficients increasing with temperature and polarization voltage. Corona cast films presented the highest electro-optical activity although the measured electro-optical coefficients revealed to be poor. With maximum achieved value of  $0,53 \pm 0,09 \text{ pm/V}$  attained for films polarized at  $120^{\circ}\text{C}$ , with a grid voltage of 1000 V.

**Keywords:** Thin films, PAZO, Electro-optic coefficient, Casting, Layer-by-Layer, Electrical poling, Corona discharge, Michelson interferometer

---



# ÍNDICE

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Símbolos e Siglas</b>	<b>xix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Conceitos Teóricos</b>	<b>3</b>
2.1 Birrefringência . . . . .	3
2.2 Efeito de Pockels e Efeito de Kerr . . . . .	4
2.3 Medição do Coeficiente eletro-óptico pelo Método Tradicional . . .	6
2.4 Medição do Coeficiente eletro-óptico por Interferometria . . . . .	8
2.4.1 Interferómetro de Mach-Zehnder . . . . .	10
2.4.2 Interferómetro de Michelson . . . . .	11
<b>3 Materiais e Procedimento Experimental</b>	<b>15</b>
3.1 Materiais . . . . .	15
3.1.1 Azobenzenos . . . . .	15
3.1.2 PAZO . . . . .	17
3.1.3 PAH . . . . .	19
3.1.4 Suportes . . . . .	20
3.1.5 Deposição de Eléktodos de Alumínio em suportes de vidro por evaporação térmica em vácuo . . . . .	21
3.2 Técnicas de Deposição . . . . .	23
3.2.1 Produção de filmes por Camada sobre Camada (Layer by Layer) . . . . .	23
3.2.2 Produção de filmes por Derramamento . . . . .	26
3.3 Métodos de Polarização . . . . .	27
3.3.1 Polarização por aplicação de campo elétrico direto . . . . .	28
3.3.2 Polarização por Descarga de Corona . . . . .	29

3.4	Sistemas ópticos implementados para a realização das medições .	32
3.4.1	Medição da birrefringência . . . . .	32
3.4.2	Medição do efeito eletro-óptico . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>37</b>
4.1	Birrefringência . . . . .	37
4.1.1	Filmes de derramamento . . . . .	38
4.1.2	Filmes de camada sobre camada . . . . .	44
4.2	Efeito eletro-óptico . . . . .	45
4.2.1	Estudo da temperatura com tensão constante . . . . .	47
4.2.2	Estudo da tensão com temperatura constante . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspetivas Futuras</b>	<b>51</b>
5.1	Conclusões . . . . .	51
5.2	Perspetivas Futuras . . . . .	53
5.3	Trabalho publicado no âmbito da tese . . . . .	53
	<b>Bibliografia</b>	<b>55</b>
<b>A</b>	<b>Desenhos Técnicos Porta Amostras e Barras de Acrílico</b>	<b>59</b>
<b>B</b>	<b>Desenhos Técnicos Tríodo de Corona</b>	<b>65</b>
<b>C</b>	<b>Artigo - <i>Electric-Field induced Birefringence in azobenzene thin films</i></b>	<b>83</b>



## LISTA DE FIGURAS

2.1	Fenómeno de birrefringência em calcite: imagem dupla resultante da luz ser acoplada por dois índices de refração diferentes. . . . .	4
2.2	Diagrama do elipsoide dos índice de refração, representando os índices de refração segundo os eixos principais do meio[9]. . . . .	5
2.3	Ilustração da montagem experimental utilizada por M. Henry et al[11], onde $S$ é a fonte de luz, $M$ o monocromador, $L$ a lente, $D$ o diafragma, $P_1$ e $P_2$ os polarizadores, $BSO$ o cristal de óxido de silício e bismuto ( $Bi_{12}SiO_{20}$ ) e o $FM$ o fotomultiplicador.[12]. . . . .	7
2.4	Interferência construtiva perfeita e destrutiva completa de duas ondas[2]. . . . .	9
2.5	Visibilidade em função da diferença de fase entre duas ondas que se propagam com a mesma frequência (adaptado de [15]). . . . .	10
2.6	Esquema ilustrativo do interferômetro de Mach-Zehnder[12]. . . . .	11
2.7	Esquema ilustrativo do interferômetro de Michelson: a) com interferência construtiva e b) interferência destrutiva.[12]. . . . .	12
3.1	Esquema ilustrativo das estruturas a) do benzeno[20] e b) do grupo azo[21]. . . . .	16
3.2	Esquema do ciclo <i>trans-cis-trans</i> [8]. . . . .	16
3.3	Esquema ilustrativo da taxa de conversão num processo de fotoisomerização. . . . .	17
3.4	Estrutura molecular do PAZO[28]. . . . .	18
3.5	Espectro de absorção de uma solução de PAZO, obtido por espectroscopia UV-Visível e respetiva deconvolução de bandas evidenciando as transições $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$ [29]. . . . .	18
3.6	Estrutura molecular do PAH[31]. . . . .	19
3.7	Espectro de absorção de uma solução de PAH, obtido por espectroscopia de ultravioleta de alto vácuo com a banda de absorção por volta dos 220 nm[29]. . . . .	19

3.8	Esquema do processo de remoção de uma região do FTO dos suportes utilizados: a) suporte inicial; b) aplicação do $Zn$ e $HCl$ na região que se pretende remover; c) suporte com região de FTO removida (a escala está exagerada para melhor visualização). . . . .	20
3.9	Imagem da câmara de vácuo utilizada para a deposição de elétrodos de alumínio em suportes de vidro (a) e esquema do seu sistema de vácuo (b)[33]. . . . .	22
3.10	Esquema da máscara colocada sobre a superfície do suporte de vidro com o objetivo de proteger a região coberta da deposição de alumínio (a escala está exagerada para melhor visualização). . . . .	23
3.11	Esquema dos suportes resultantes do processo de deposição de alumínio por evaporação térmica resistiva em vácuo (a escala está exagerada para melhor visualização). . . . .	23
3.12	Esquemas do procedimento experimental da técnica de LbL (a) e da formação de uma bicamada (b) (a escala está exagerada para melhor visualização). . . . .	24
3.13	Esquema da técnica de <i>LbL</i> por pulverização. . . . .	25
3.14	Esquema (a) e imagem dos filmes obtidos mediante o uso da técnica de camada sobre camada (b) (a escala do esquema está exagerada para melhor visualização). . . . .	25
3.15	Esquema da montagem experimental utilizada para a secagem dos suportes na técnica de derramamento[22]. . . . .	26
3.16	Ilustração do procedimento experimental realizado na produção de filmes finos pela técnica de derramamento (a escala está exagerada para melhor visualização). . . . .	27
3.17	Esquemas e imagens dos filmes obtidos mediante o uso da técnica de derramamento: a) suporte de alumínio; b) suporte com hiato na camada de FTO; c) suporte de FTO sem alterações (a escala dos esquemas está exagerada para melhor visualização). . . . .	27
3.18	Representação ilustrativa do circuito utilizado para induzir polarização elétrica direta nos filmes estudados (a escala está exagerada para melhor visualização). . . . .	28
3.19	Imagem do porta amostras utilizado no processo de polarização elétrica direta dos filmes. . . . .	29
3.20	Esquema do sistema de descarga de corona na configuração <i>ponta-plano</i> . . . . .	30
3.21	Esquema do sistema de descarga de corona na configuração <i>tríodo de corona</i> . . . . .	30

3.22	Imagens de a) tríodo de corona construído e b) sistema utilizado para a polarização por tríodo de corona. . . . .	31
3.23	Imagens de a) esquema do sistema implementado (onde S é a fonte de luz e $P_1$ e $P_2$ são os polarizadores) e b) montagem experimental do mesmo. . . . .	32
3.24	Esquema do sistema baseado no interferómetro de Michelson e instrumentação utilizada para a medição do coeficiente eletro-óptico em filmes finos (adaptado de [12]). . . . .	33
3.25	Imagens de a) porta amostras desenvolvido e b) porta amostras com as barras de acrílico e elétrodos. . . . .	34
3.26	Imagem do sistema utilizado para a medição do coeficiente eletro-óptico com o porta amostras desenvolvido. . . . .	35
4.1	Representação gráfica dos processos de criação (A-B), relaxação (B-C) e extinção (a partir de C) de birrefringência[22]. . . . .	37
4.2	Representação gráfica da cinética de criação e relaxação de birrefringência em filmes de derramamento com tensão constante de 600V e diferentes temperaturas[39]. . . . .	38
4.3	Representação gráfica da intensidade máxima atingida para cada curva de criação de birrefringência em função das temperaturas estudadas[39]. . . . .	40
4.4	Representação gráfica do valor residual de birrefringência para cada curva de relaxação em função das temperaturas estudadas[39]. . . . .	41
4.5	Representação gráfica da cinética de criação e relaxação de birrefringência em filmes de derramamento com temperatura constante de 120°C e diferentes tensões aplicadas[39]. . . . .	42
4.6	Representação gráfica da intensidade máxima atingida para cada curva de criação de birrefringência em função das tensões estudadas[39]. . . . .	43
4.7	Representação gráfica do valor residual de birrefringência para cada curva de relaxação em função das tensões estudadas. . . . .	44
4.8	Representação ilustrativa do posicionamento dos elétrodos de contacto nos filmes para a medição do coeficiente eletro-óptico (a escala está exagerada para melhor visualização). . . . .	47
4.9	Representação gráfica dos valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico em função das diferentes temperaturas de polarização estudadas. . . . .	48
4.10	Representação gráfica dos valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico em função das diferentes tensões analisadas para uma temperatura constante de 120°C. . . . .	50



## LISTA DE TABELAS

4.1	Valores das constantes de tempo características dos processos de criação e relaxação de birrefringência para as diferentes temperaturas estudadas. . . . .	40
4.2	Valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico para diferentes temperaturas de polarização a tensão constante de 800V. . . . .	48
4.3	Valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico para tensões diferentes a temperatura constante. . . . .	49



## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$\vec{\mu}$  Momento dipolar dos cromóforos.

$\Delta\phi$  Diferença de fase.

$\lambda$  Comprimento de onda.

$\nu$  Visibilidade.

$\omega$  Frequência angular.

$\delta$  Diferença de caminhos ópticos.

$V_0$  Potencial elétrico aplicado entre os elétrodos.

**E** Campo elétrico.

**FTO** Óxido de estanho dopado com flúor.

**h** Distância entre elétrodos.

**I** Intensidade.

**ITO** Óxido de índio dopado de estanho.

**k** Número de onda.

**l** Caminho óptico percorrido pela luz num meio.

**LbL** Layer-by-Layer (Camada sobre camada).

**n** Índice de refração.

**PAH** poli(cloreto de alilamina).

**PAZO** poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil).

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

---

**r** Coeficiente eletro-óptico linear.

**R** Taxa de conversão.

**s** Coeficiente eletro-óptico quadrático.

**t** Tempo.



## INTRODUÇÃO

O uso alargado de processamento digital de sinal e a procura de aparelhos eletrónicos cada vez mais pequenos, com elevada capacidade de processamento e de baixo consumo energético veio estimular o avanço do desenvolvimento de componentes na área da Fotónica. Em particular o estudo, desenvolvimento e aplicação de fibra óptica, memórias ópticas, moduladores de luz, amplificadores, entre outros, ganharam um grande impulso, sendo que hoje em dia a fibra óptica é largamente utilizada nas redes de telecomunicações como alternativa aos cabos elétricos convencionais. Isto deve-se ao facto de a luz não ser influenciada pelo ruído eletromagnético e também por permitir transferir grandes quantidades de informação, a grandes velocidades e com perdas reduzidas[1].

É neste contexto que o efeito eletro-óptico se revela um objeto de estudo importante. Este efeito, permite a modulação de luz (fase, amplitude, frequência), a frequências e larguras de banda elevadas (GHz), aparece em cristais e também em filmes finos poliméricos que contenham moléculas polares na sua constituição.

Em particular, as moléculas de cromóforos orgânicos têm sido alvo de estudos interessantes com o objetivo final de virem a ser utilizadas no desenvolvimento de dispositivos fotónicos, como é o caso dos moduladores de luz e das memórias ópticas. A produção deste tipo de dispositivos envolve a introdução de cromóforos polares num meio, como por exemplo uma matriz polimérica, com o objetivo de se produzir um filme fino. Ao se efectuar a orientação dos cromóforos na matriz polimérica (mediante a aplicação de um campo elétrico externo), o meio irá apresentar propriedades de óptica não-linear de segunda ordem. Entre estas encontra-se o efeito eletro-óptico, podendo-se desta forma caracterizar as propriedades que

resultam deste efeito. Torna-se assim evidente a grande contribuição que estes materiais poliméricos transpõem para o campo da fotônica, nomeadamente no estudo e desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

Dentro desta perspectiva, pretende-se com esta dissertação o estudo do sistema polimérico com o cromóforo polar, poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil)(PAZO), para aplicação em moduladores ópticos. Para tal serão produzidos filmes finos deste sistema polimérico, proceder-se-á à orientação dos cromóforos polares na matriz polimérica e será medido o coeficiente eletro-óptico resultante.

Desta forma, neste trabalho é apresentada e descrita a teoria relativa aos assuntos tratados e explorados nos capítulos sucessivos. De seguida, são descritos os materiais, métodos e técnicas utilizados para a preparação, polarização e estudo dos filmes finos desenvolvidos. No capítulo seguinte, são apresentados os resultados obtidos e a sua discussão. Por fim, são retiradas conclusões do trabalho desenvolvido e apresentadas algumas perspectivas futuras.

## CONCEITOS TEÓRICOS

Neste capítulo são abordados os fundamentos básicos relativos às diversas técnicas e montagens experimentais implementadas no decorrer deste trabalho, entre os quais se destacam a propagação da luz em meios anisotrópicos e as propriedades de óptica não-linear, nomeadamente os que estão na origem do efeito eletro-óptico, e a sua tradução através de figuras de mérito.

### 2.1 Birrefringência

Num meio que apresente anisotropia óptica, o seu índice de refração,  $n$ , vai depender da direção de propagação da luz. Isto significa que a velocidade do feixe de luz irá depender da direção de propagação, resultando assim num fenómeno denominado de birrefringência[2]. Este fenómeno pode ser observado na calcite, onde consoante a direção de propagação da luz neste mineral pode ocorrer uma dupla refração, resultando no efeito conhecido de imagem dupla (2.1).

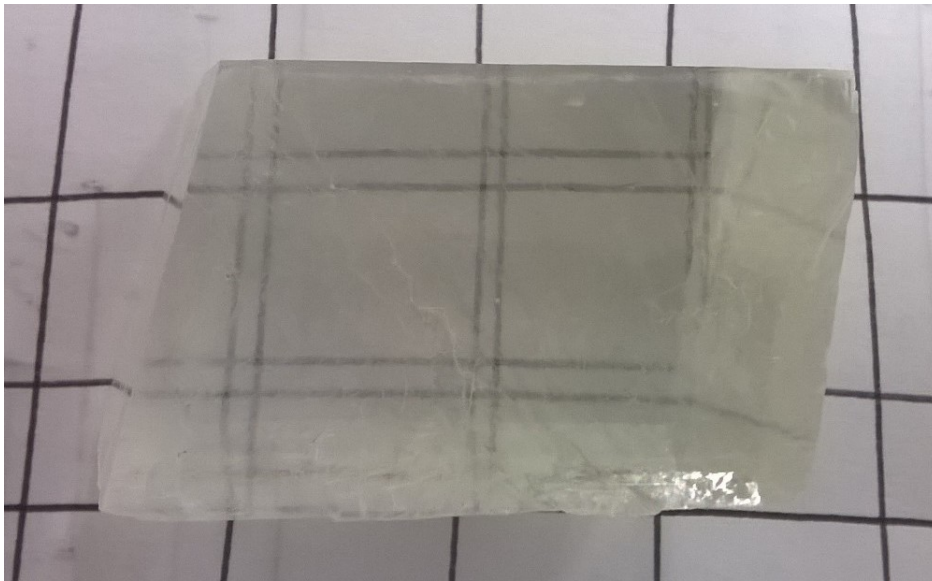


Figura 2.1: Fenômeno de birrefringência em calcite: imagem dupla resultante da luz ser acoplada por dois índices de refração diferentes.

No entanto, o anisotropismo de um meio pode ser modificado ou até induzido através da aplicação de um campo elétrico externo a este. Isto é, ao se aplicar um campo elétrico externo, as forças eletrostáticas irão deformar as moléculas do meio, através da alteração de posição, orientação ou forma, que por sua vez vai alterar o momento dipolar e acabar por alterar o índice de refração do meio. Estas variações do índice de refração, estão na origem de efeitos eletro-ópticos de dois tipos: linear (Pockels) e quadrático (Kerr).

## 2.2 Efeito de Pockels e Efeito de Kerr

Em 1893, o físico alemão Friedrich Carl Alwin Pockels constatou que através da aplicação de um campo elétrico estático a certos materiais birrefringentes, estes sofriam uma alteração do seu índice de refração proporcional ao campo aplicado. Este efeito é apenas observável em meios cujas estruturas não apresentam centro de simetria e veio a ficar conhecido como efeito de Pockels[3].

É graças a este efeito que foi possível o desenvolvimento de células de Pockels, dispositivos capazes de provocar variações na direção de polarização da luz, com diversas aplicações como por exemplo na modulação da intensidade de luz ou na modulação de fase[4].

No efeito eletro-óptico quadrático, também conhecido por efeito de Kerr devido à sua descoberta pelo físico escocês John Kerr em 1875, o índice de refração

do meio apresenta uma dependência quadrática com o campo elétrico. De uma forma geral todos os materiais (e não apenas os não centro-simétricos) podem apresentar efeito de Kerr, com maior ou menor intensidade[5].

Tal como o que acontece com o efeito de Pockels, também existem dispositivos fotônicos baseados no efeito de Kerr como é o caso das células de Kerr[6], ou também conhecidos por "Kerr shutters". Estes dispositivos recorrem ao efeito de Kerr para provocar a interrupção de um feixe de luz a taxas até cerca de  $10^{10}$  vezes por segundo. As células de Kerr são utilizadas para diversos fins, como por exemplo para fotografar fenómenos efêmeros, para estudos com lasers e para a obtenção de imagens da estrutura do campo magnético em plasmas[7].

Para se poder avaliar as variações que o índice de refração num meio, mediante a aplicação de um campo elétrico externo, recorre-se ao elipsoide dos índices de refração[8], que pode ser escrito na forma:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2.1)$$

Onde  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  são os índices de refração em cada eixo principal do meio (Figura 2.2).

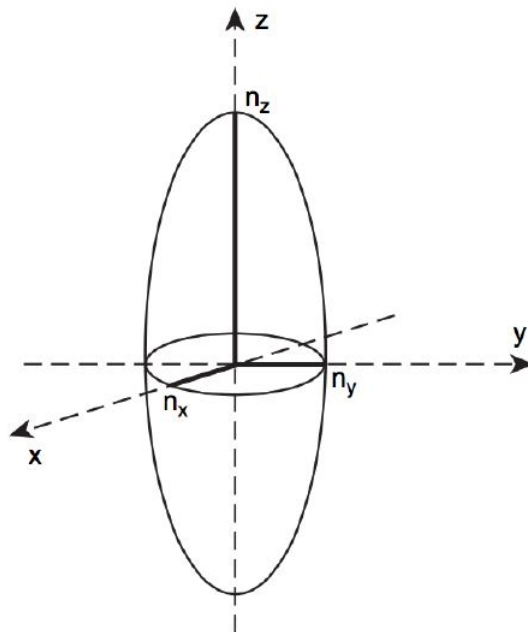


Figura 2.2: Diagrama do elipsoide dos índices de refração, representando os índices de refração segundo os eixos principais do meio[9].

Quando se aplica um campo elétrico,  $E$ , a um meio verifica-se uma alteração nos coeficientes  $\left(\frac{1}{n^2}\right)_i$  do elipsoide, resultando na alteração na forma e orientação

do elipsoide dos índices. As variações nos coeficientes dos índices são normalmente expressas na forma[10]:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij} E_j, \text{ com } i = 1, \dots, 6 \quad (2.2)$$

Onde  $E$  corresponde à magnitude do campo elétrico externo aplicado,  $r_{ij}$  ao coeficiente eletro-óptico e  $n_i$  aos índices de refração.

O coeficiente eletro-óptico pode ser então expresso pela equação[8]:

$$r_{ij} = -\frac{2}{n_{ij}^3} \left[ \frac{\partial n_{ij}}{\partial E_j} \right] \quad (2.3)$$

A luz incidente num meio com um comprimento de onda,  $\lambda$ , ao viajar num caminho óptico,  $l$ , vai apresentar uma diferença de fase,  $\Delta\phi$ , que resulta da variação do índice de refração[8]:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n \quad (2.4)$$

Por sua vez, a variação nos índices de refração como consequência do efeito eletro-óptico linear pode ser descrita por[8]:

$$|\Delta n| = \frac{r n_0^3}{2} \frac{V_0}{h} \quad (2.5)$$

Analogamente para o efeito eletro-óptico quadrático pode-se escrever[8]:

$$|\Delta n| = \frac{s n_0^3}{2} \left( \frac{V_0}{h} \right)^2 \quad (2.6)$$

Onde  $V_0$  corresponde ao potencial elétrico aplicado entre os elétrodos separados entre si por uma distância  $h$  e onde  $r$  e  $s$  são os coeficientes eletro-ópticos linear e quadrático, respetivamente.

## 2.3 Medição do Coeficiente eletro-óptico pelo Método Tradicional

Em 1986, M. Henry et al[11] propuseram um método para medir o efeito eletro-óptico que acabou por se tornar num dos métodos mais utilizados para este fim. Este método baseia-se na variação do estado de polarização de um feixe de luz linearmente polarizado quando este percorre o meio. Esta variação de polarização

### 2.3. MEDIÇÃO DO COEFICIENTE ELETRO-ÓPTICO PELO MÉTODO TRADICIONAL

é obtida ao aplicar-se um campo elétrico externo ao meio, que por sua vez vai induzir uma birrefringência através da alteração do índice de refração do meio.

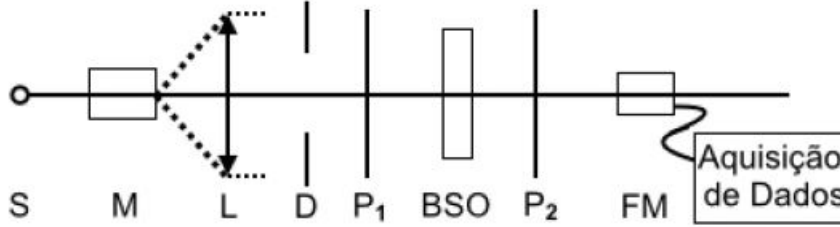


Figura 2.3: Ilustração da montagem experimental utilizada por M. Henry et al[11], onde  $S$  é a fonte de luz,  $M$  o monocromador,  $L$  a lente,  $D$  o diafragma,  $P_1$  e  $P_2$  os polarizadores,  $BSO$  o cristal de óxido de silício e bismuto ( $Bi_{12}SiO_{20}$ ) e o  $FM$  o fotomultiplicador.[12].

Na Figura 2.3 pode-se observar a montagem experimental da técnica apresentada, onde  $S$  é a fonte de luz,  $M$  o monocromador,  $L$  a lente,  $D$  o diafragma,  $P_1$  e  $P_2$  os polarizadores,  $BSO$  o cristal de óxido de silício e bismuto ( $Bi_{12}SiO_{20}$ ) que apresenta várias propriedades, entre as quais se encontram propriedades eletro-ópticas, sendo assim utilizados em dispositivos ópticos e fotônicos[13] e  $FM$  o fotomultiplicador que mede a luz transmitida através do cristal.

Segundo esta técnica é possível obter-se a visibilidade,  $\nu$ , através da medição das intensidades mínima e máxima que se podem determinar pela variação da posição angular de  $P_2$ , para um determinado estado de polarização do feixe incidente imposto por  $P_1$ . O cálculo de  $\nu$  é então feito segundo a equação[11]:

$$\nu_{\theta} = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (2.7)$$

O passo seguinte consiste em repetir-se o procedimento anterior mas com uma alteração de  $45^\circ$  da posição angular de  $P_1$ . Tendo-se obtido duas visibilidades, desfasadas entre si de  $45^\circ$ , somam-se os seus quadrados[11]:

$$\nu_{\theta}^2 + \nu_{\theta+45^\circ}^2 = 1 + \left[ 1 - \frac{\delta^2}{2} \left( \frac{\sin(\frac{\phi}{2})}{\frac{\phi}{2}} \right)^2 \right]^2 \quad (2.8)$$

Sendo a diferença de fase originada pela birrefringência,  $\delta$ , dada por:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n^3 r E_y d \quad (2.9)$$

e

$$\phi = \sqrt{\delta^2 + \rho^2} \quad (2.10)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe no vázio,  $n$  o índice de refração na ausência de um campo elétrico externo aplicado,  $E_y$  o campo elétrico aplicado,  $d$  a espessura do cristal utilizado na direção de  $E_y$  e  $\rho$  a diferença de fase associada ao efeito eletro-óptico.

A partir destas equações é possível obter-se o coeficiente eletro-óptico,  $r$ , sendo que este método tem uma exatidão na medição entre 10% e 15% quando comparado aos valores padrão.

## 2.4 Medição do Coeficiente eletro-óptico por Interferometria

Através da interferometria de dois feixes é também possível determinar-se o efeito de Pockels (linear) e o efeito de Kerr (quadrático) mediante a análise do desfasamento induzido pelo efeito eletro-óptico num dos ramos dum interferómetro. A nova amplitude resultante é obtida através da soma das amplitudes das outras duas ondas em cada instante num dado ponto e consoante o tipo de interferência que se der, esta amplitude pode ser maior ou menor. Isto é, caso ocorra interferência construtiva, a amplitude resultante é maior e caso ocorra interferência destrutiva, a amplitude resultante é menor.

A onda resultante pode ser descrita pela equação[14]:

$$E_T = E_1 e^{i(\phi_1 - \omega t)} + E_2 e^{i(\phi_2 - \omega t)} \quad (2.11)$$

Esta equação pressupõe que uma das ondas num dos ramos do interferómetro seja da forma  $E_1 e^{i(\phi_1 - \omega t)}$  e que a outra da forma  $E_2 e^{i(\phi_2 - \omega t)}$  (ou vice-versa), onde  $E_1$  e  $E_2$  são as amplitudes dos campos elétricos,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as fases iniciais das ondas,  $\omega$  e  $t$  são a frequência angular e o tempo, respetivamente.

Na Figura 2.4 encontram-se ilustrados os dois casos descritos anteriormente de interferência construtiva e destrutiva.



## 2.4. MEDIÇÃO DO COEFICIENTE ELETRO-ÓPTICO POR INTERFEROMETRIA

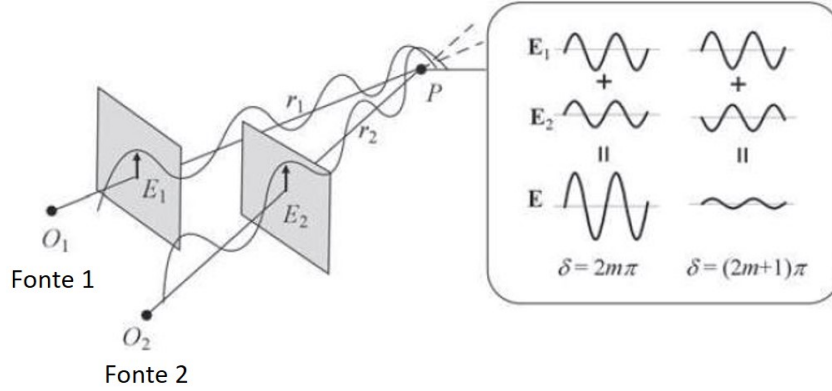


Figura 2.4: Interferência construtiva perfeita e destrutiva completa de duas ondas[2].

Obtém-se interferência destrutiva completa se as duas ondas estiverem em oposição de fase, ou seja, se  $\phi_1 - \phi_2 = (2N + 1)\pi$  (com  $N = 0, 1, 2, \dots$ ) e  $E_1 = E_2$ . Por outro lado, obtém-se interferência construtiva perfeita se as ondas estiverem em fase, isto é, se  $\phi_1 - \phi_2 = 2N\pi$  (com  $N = 0, 1, 2, \dots$ ).

Se as duas ondas, com a mesma frequência, mantiverem entre si uma relação de fase constante, dizem-se coerentes. Isto é, a coerência entre as ondas pode ser definida como sendo a medida de correlação entre estas. Desta forma, se a interferência for mais construtiva, maior será a coerência e caso seja mais destrutiva, menor será a coerência.

A visibilidade da franja de interferência,  $\nu$ , permite determinar a coerência num padrão de franjas de interferência, através de[14]:

$$\nu = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \begin{cases} = 1 & \text{coerência total} \\ 0 < \nu < 1 & \text{coerência parcial} \\ = 0 & \text{incoerência total (não há franjas)} \end{cases} \quad (2.12)$$

A Figura 2.5 ilustra a dependência da visibilidade em função da diferença de fase, sendo que o quão coerentes as ondas são irá afectar a visibilidade.

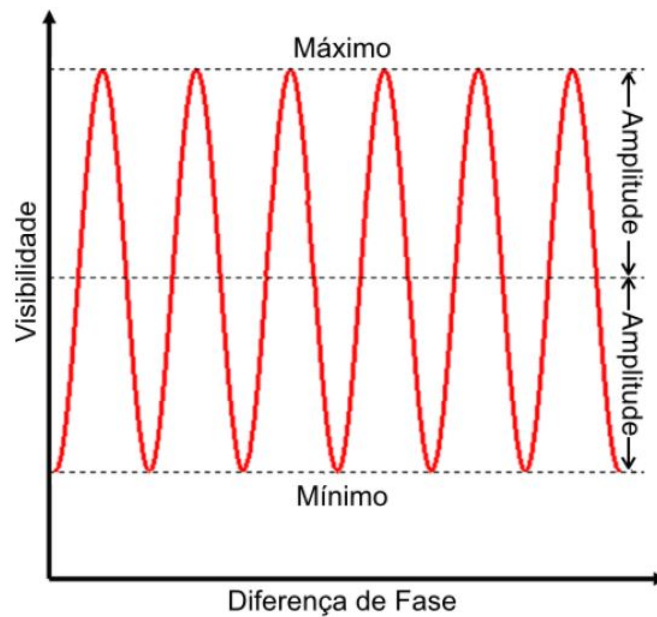


Figura 2.5: Visibilidade em função da diferença de fase entre duas ondas que se propagam com a mesma frequência (adaptado de [15]).

Para a medição do efeito eletro-óptico num meio utilizando o método por interferometria as configurações experimentais mais utilizadas são: o interferômetro de Mach-Zehnder e o interferômetro de Michelson. O motivo pelo qual se utilizam as técnicas interferométricas deve-se à simplicidade associada à preparação das amostras que se pretendem estudar, à menor susceptibilidade a variações de temperatura e vibrações mecânicas (caso estas flutuações têm de ocorrer em ambos os ramos dos interferômetros, com a mesma intensidade) e à elevada sensibilidade.

### 2.4.1 Interferômetro de Mach-Zehnder

O interferômetro de Mach-Zehnder foi inventado pelo físico suíço Ludwig Zehnder em 1881[16] e mais tarde aperfeiçoado por Ludwig Mach em 1882[17]. Este pode ser facilmente implementado através da divisão do feixe proveniente duma fonte de luz em dois novos feixes por um dispositivo divisor de feixe. Os dois novos feixes obtidos irão formar os dois ramos do interferômetro, ficando-se assim com um feixe-referência e um feixe-sonda. Como ilustrado na Figura 2.6, os novos feixes são refletidos por espelhos, o feixe-referência dirige-se para outro divisor de feixe onde se junta com o outro feixe (feixe-sonda) após este último ter atravessado a amostra e separadamente dirigem-se para o detetor por forma a serem medidos.

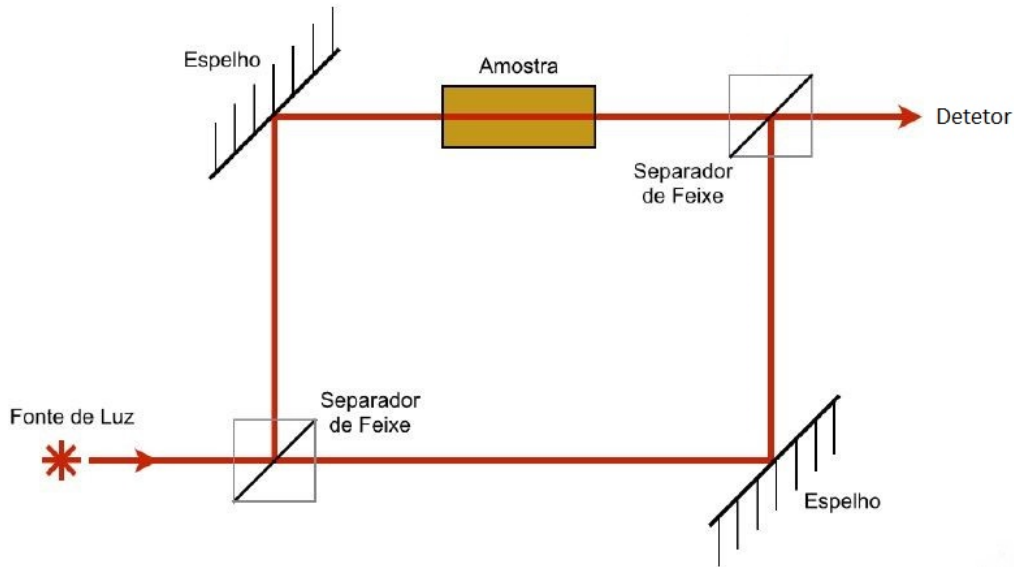


Figura 2.6: Esquema ilustrativo do interferômetro de Mach-Zehnder[12].

Uma vez que o feixe-sonda tem de atravessar a amostra, os dois feixes irão chegar ao detetor com uma diferença de fase. A intensidade da luz,  $I$ , medida no detetor pode ser obtida através da equação[18]:

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(k)\cos(2Nk\delta) \quad (2.13)$$

Onde  $k$  é o número de onda e  $\delta$  a diferença de caminhos ópticos. Substituindo na equação acima  $\delta = d$ , sendo que  $d = vt$ , tem-se que:

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(k)\cos(2Nkvt) \quad (2.14)$$

### 2.4.2 Interferômetro de Michelson

Em 1881[19], o físico americano Albert Abraham Michelson inventou o interferômetro de Michelson cujo funcionamento consiste na divisão de um feixe de luz em dois feixes, que após percorrerem caminhos diferentes se voltam a juntar e o feixe resultante segue para o detetor. Ao percorrerem caminhos diferentes, apresentam uma diferença de fase que determina o padrão de interferência do feixe resultante que pode ser medido num fotodetetor.

A Figura 2.7 ilustra a montagem e o funcionamento do interferômetro de Michelson, sendo este constituído por uma fonte luz, dois espelhos, um separador de feixe e um detetor.

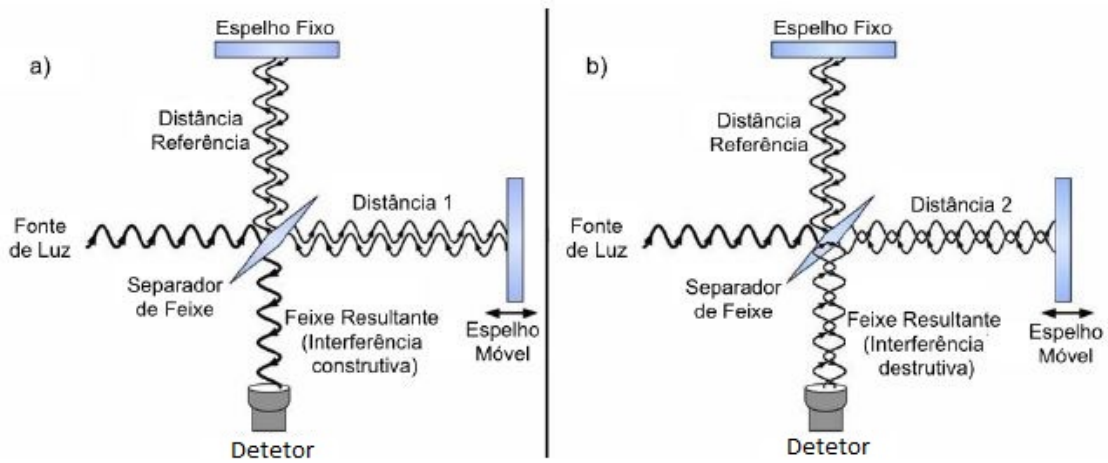


Figura 2.7: Esquema ilustrativo do interferômetro de Michelson: a) com interferência construtiva e b) interferência destrutiva.[12].

O feixe de luz proveniente da fonte quando chega ao separador de feixe divide-se em dois, sendo cada um dos feixes refletidos por dois espelhos posicionados perpendicularmente um em relação ao outro. Os feixes refletidos são de novo direcionados para o divisor de feixe onde se combinam, podendo ocorrer interferência construtiva ou destrutiva, dando origem a um padrão de interferência que pode ser medido num detetor. É de notar que a amostra em estudo é colocada entre o separador de feixe e o espelho fixo, o que implica que o feixe irá atravessar a amostra duas vezes (uma a caminho do espelho e a outra quando regressa ao separador de feixe).

Obter-se-á interferência construtiva quando os espelhos se encontrarem a distâncias iguais do separador de feixe, ou seja, quando a diferença de caminhos ópticos,  $\delta$ , for nula ou igual (ou um múltiplo inteiro) a  $\lambda$ . Neste caso, o feixe que chega ao detetor terá uma intensidade que corresponde à soma das intensidades dos dois feixes.

Por outro lado, obter-se-á interferência destrutiva quando a diferença de caminhos ópticos for igual (ou um múltiplo) a  $\lambda/2$  pois desta forma os feixes estão desfasados entre si de  $180^\circ$ , resultando assim numa extinção total.

À semelhança do que se verifica para o interferômetro de Mach-Zehnder, é possível obter-se a intensidade,  $I$ , do feixe quando este chega ao detetor através da equação[18]:

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(k)\cos(2Nk\delta) \quad (2.15)$$

No entanto, visto que o feixe atravessa duas vezes a amostra tem-se que  $\delta = 2d$ , obtendo-se então:

#### 2.4. MEDIÇÃO DO COEFICIENTE ELETRO-ÓPTICO POR INTERFEROMETRIA

---

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(k)\cos(4Nkd) \quad (2.16)$$

Com  $d = vt$ .



## MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentam-se os materiais e as técnicas envolvidas na preparação de filmes finos poliméricos, bem como os métodos e sistemas experimentais utilizados nas medições de birrefringência e do efeito eletro-óptico.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Azobenzenos

Os azobenzenos são compostos químicos constituídos por dois anéis benzênicos ligados entre si por uma ligação dupla entre dois átomos de azoto ( $N=N$ ), sendo que os compostos que possuem uma ligação deste tipo fazem parte de um grupo denominado de grupo azo, tal como ilustrado na Figura 3.1.

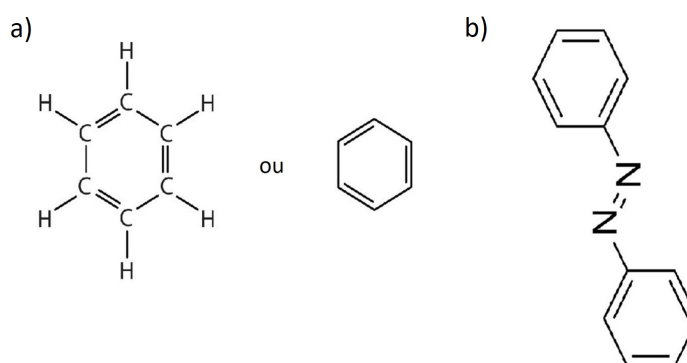


Figura 3.1: Esquema ilustrativo das estruturas a) do benzeno[20] e b) do grupo azo[21].

Estes compostos são designados de cromóforos pois dependendo dos substituintes dos anéis benzénicos, podem apresentar diferentes cores. Estes componentes apresentam duas bandas de absorção: uma de elevada energia (região do UV) e uma de baixa energia (região do vermelho visível). A absorção de energia mais alta está associada a uma transição molecular  $\pi - \pi^*$ , enquanto que a absorção de energia mais baixa vai corresponder a uma transição molecular  $n - \pi^*$ [22]. Estes compostos são frequentemente utilizados na indústria têxtil, em tintas para cabelos, em corantes alimentares, em produtos de cosmética (entre outros), representando assim cerca de 60% a 80% de todos os corantes orgânicos[23].

Um aspeto interessante destes compostos é a sua capacidade de fotoisomerização. Este foi descoberto G. S. Hartley em 1937[24] e manifesta-se pelo rearranjo espacial das moléculas sob a ação de luz de determinado comprimento de onda. As moléculas podem apresentar-se em duas conformações: *cis* ou *trans*. A Figura 3.2 apresenta um esquema do ciclo *trans-cis-trans*, também designado por ciclo de isomerização.

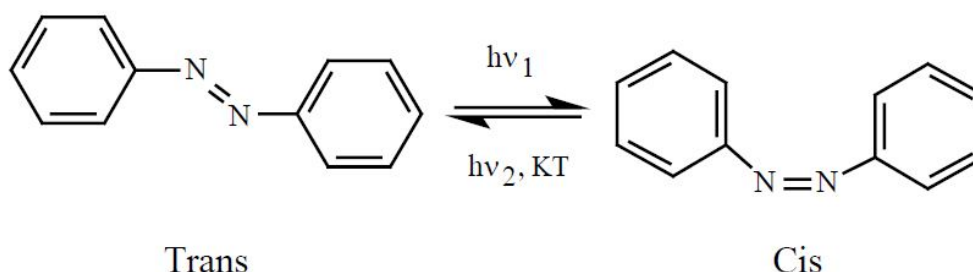


Figura 3.2: Esquema do ciclo *trans-cis-trans*[8].

Fazendo-se incidir luz numa destas moléculas, que se encontra na forma *trans*, dá-se uma promoção na conversão para a forma *cis*. No entanto, a forma *trans* é mais estável do ponto de vista energético do que a forma *cis*, pelo que as moléculas



irão tender a regressar à forma *trans* com o decorrer do tempo. Para além do factor temporal, é possível induzir a conversão *cis-trans* através da irradiação de luz (com um comprimento de onda diferente do original) ou através de calor[25].

A fotoisomerização depende da taxa de conversão,  $R$ , que por sua vez depende da intensidade da luz incidente, bem como do coseno quadrático do ângulo formado entre o campo elétrico da luz incidente,  $\vec{E}$ , e o momento dipolar da molécula cromófora,  $\vec{\mu}$ . Se o campo elétrico da luz incidente for paralelo ao momento dipolar da molécula ( $\phi = 0^\circ$ ), ocorre fotoisomerização. Caso estes sejam perpendiculares ( $\phi = 90^\circ$ ) a taxa de conversão é nula e como tal não se verifica fotoisomerização. A Figura 3.3 ilustra este fenómeno.

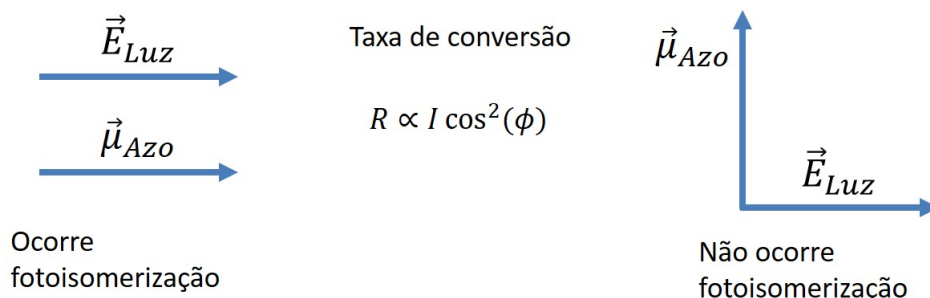


Figura 3.3: Esquema ilustrativo da taxa de conversão num processo de fotoisomerização.

A taxa de conversão depende da intensidade da luz e da orientação do dipolo molecular relativamente ao campo elétrico da luz, como de acordo com a expressão[26]:

$$R \propto I \cos^2(\phi) \quad (3.1)$$

Graças ao facto de se poder induzir mudanças de conformação reversíveis nestas moléculas torna-as muito relevantes e úteis. Através destas mudanças de conformação, quando se encontram ligadas a outras estruturas podem provocar mudanças nas propriedades do meio em que se encontram, tais como a condutividade, a permeabilidade, afinidade de ligação, entre outras[27].

### 3.1.2 PAZO

Neste trabalho será estudado o polieletrólito aniónico poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil) (PAZO), que na sua estrutura de cadeia polimérica *side-chain* (ramificação lateral) contém uma ligação dupla N ( $N=N$ ), fazendo desta forma parte do grupo azobenzénico. Uma vez que

o PAZO pertence ao grupo de moléculas azobenzénicas, é possível que este se oriente de duas formas distintas (*trans* e *cis*), sendo que à temperatura ambiente se encontra sob a forma *trans* por esta ser mais estável que a forma *cis*.

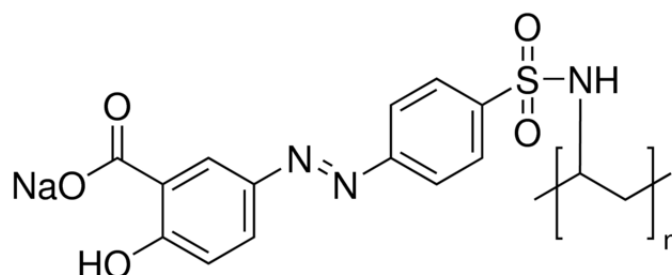


Figura 3.4: Estrutura molecular do PAZO[28].

Conforme ilustrado na Figura 3.4, o grupo cromóforo do PAZO é constituído por uma ligação dupla N entre dois anéis aromáticos, sendo que a um dos anéis se encontra ligado um ião negativo  $\text{COO}^-$  e um contra-ião  $\text{Na}^+$  que compensa a carga negativa do  $\text{COO}^-$ . É graças a este grupo iónico que o PAZO apresenta características de polieletrólito, podendo dissolver-se em água (onde se dá a dissociação deste grupo iónico)[29].

Este grupo cromóforo apresenta absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Visível), apresentando uma coloração vermelha[29][30]. O espectro de absorção do PAZO exibe uma banda de absorção de maior intensidade a 360 nm (região do ultravioleta) associada a uma transição do tipo  $\pi - \pi^*$  e uma banda de menor intensidade a 434 nm (região do visível) associada a uma transição  $n - \pi^*$  (Figura 3.5).

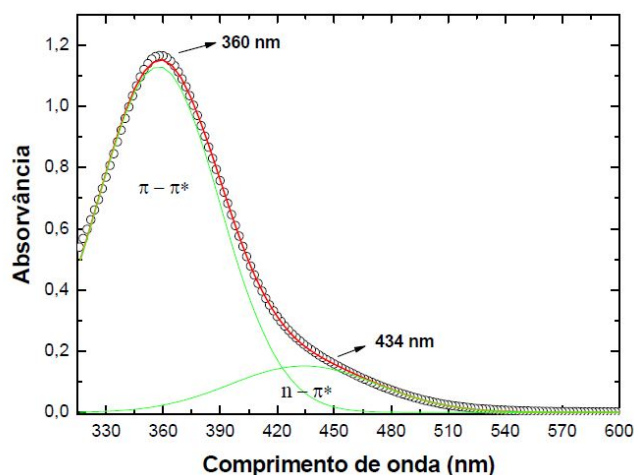


Figura 3.5: Espectro de absorção de uma solução de PAZO, obtido por espectroscopia UV-Visível e respetiva deconvolução de bandas evidenciando as transições  $\pi - \pi^*$  e  $n - \pi^*$ [29].

Cada monômero de PAZO tem um peso molecular médio de  $369,328 \text{ g/mol}$  e é classificado como sendo irritante do ponto de vista da toxicidade, exigindo assim alguns cuidados na sua utilização como o uso de óculos de proteção, bata e luvas.

### 3.1.3 PAH

O poli(cloreto de alilamina) (PAH) é um polieletrólito catiónico que será utilizado em conjunto com o PAZO (Figura 3.6). Tem um peso molecular médio de  $93,56 \text{ g/mol}$  e à semelhança do PAZO a sua toxicidade também é classificada como irritante, requerendo os mesmos cuidados no seu manuseamento.

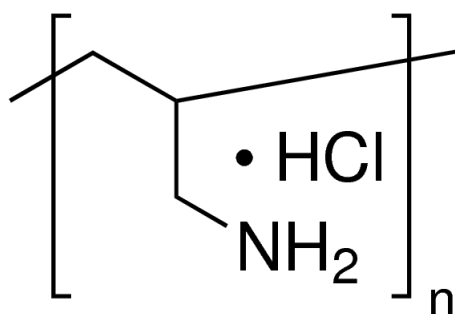


Figura 3.6: Estrutura molecular do PAH[31].

O PAH é constituído por ião positivo  $NH_3^+$  ligado a um ião negativo  $Cl^-$ , tal como ilustrado na Figura 3.6. Através de espectroscopia de ultravioleta de alto vácuo foi possível observar-se que o PAH exibe uma banda de absorção aproximadamente nos  $220 \text{ nm}$  (região do ultravioleta).

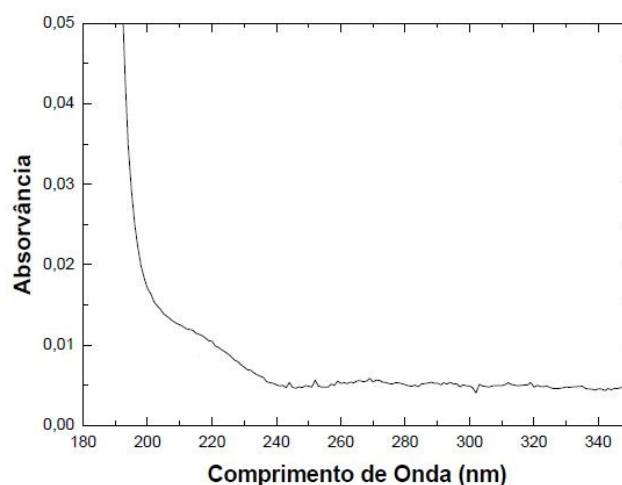


Figura 3.7: Espectro de absorção de uma solução de PAH, obtido por espectroscopia de ultravioleta de alto vácuo com a banda de absorção por volta dos  $220 \text{ nm}$ [29].

### 3.1.4 Suportes

No decorrer deste trabalho foram utilizados diferentes suportes dependendo das diversas técnicas de deposição e polarização implementadas. Deste modo, foram utilizados suportes de vidro BK7 e suportes de vidro com um filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

Os suportes de FTO foram utilizados em duas configurações: numa o FTO não foi removido e na outra uma região do filme de FTO com cerca de 1 *mm* foi removida mediante uma reação entre zinco (*Zn*) metálico em pó e ácido clorídrico (*HCl*) durante 24 horas conforme esquematizado na Figura 3.8. Estes suportes foram posteriormente utilizados para a produção de filmes finos através das técnicas de camada sobre camada e derramamento.

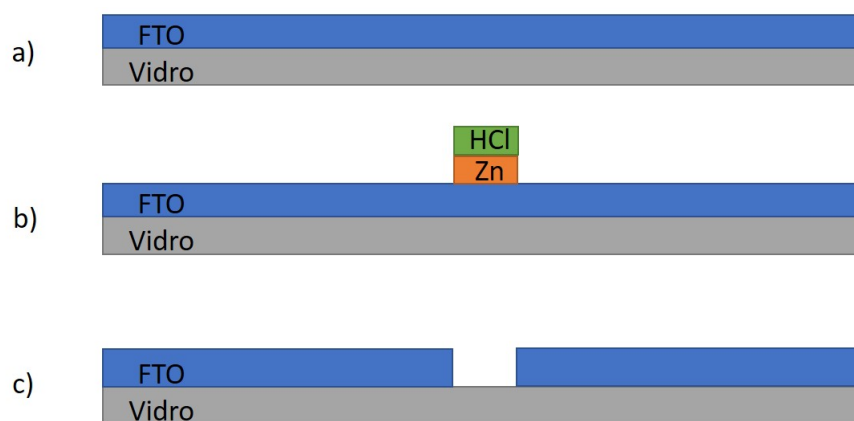


Figura 3.8: Esquema do processo de remoção de uma região do FTO dos suportes utilizados: a) suporte inicial; b) aplicação do *Zn* e *HCl* na região que se pretende remover; c) suporte com região de FTO removida (a escala está exagerada para melhor visualização).

Este tipo de suportes (FTO) é frequentemente utilizado devido às vantagens que apresenta, como o facto de serem bastante estáveis do ponto de visto termodinâmico e químico, possuírem uma transmitância superior a 80%, baixo custo e não apresentarem toxicidade como é o caso dos suportes de óxido de índio dopado de estanho (ITO)[32]. Este suporte foi adquirido à Solaronix e cortado em lâminas de 35 *mm* x 14 *mm*.

Os suportes de vidro óptico BK7 foram utilizados para deposição de elétrodos de alumínio através do processo de evaporação térmica resistiva em vácuo e posteriormente utilizados para a produção de filmes finos pela técnica de derramamento.

Antes de qualquer tipo de procedimento de deposição, todos os suportes foram lavados individualmente com isopropanol e água ultra-pura Milli-Q da Millipore

Corporation, passando de seguida por um processo de secagem com um jato de azoto, por forma a que impurezas que pudessem existir nas superfícies dos suportes fossem removidas.

### **3.1.5 Deposição de Eléttodos de Alumínio em suportes de vidro por evaporação térmica em vácuo**

Como referido anteriormente, foram preparados suportes de vidro com eléctrodos de alumínio através da técnica de evaporação térmica resistiva em vácuo. Esta é uma técnica de deposição que consiste na evaporação de um material sólido que se pretende depositar, como é o caso do alumínio (Advent Research Material, 95%) neste trabalho, numa superfície. Trata-se de um processo de deposição física a partir da fase vapor, em vácuo, onde o material a evaporar é enrolado em torno de uma resistência de tungsténio (W) e se difunde em todas as direcções quando esta é aquecida mediante a passagem de corrente eléctrica. O material é então evaporado condensando-se na superfície do suporte, formando assim um filme fino. A deposição foi feita durante um período de tempo que permitisse que a superfície exposta ao alumínio ficasse coberta e fosse toda condutora.

De modo a promover uma maior homogeneidade do filme de alumínio depositado, é imperativo que a câmara onde o processo ocorre se encontre em alto vácuo resultando assim numa diminuição considerável do número de colisões entre as partículas do material evaporado e as partículas presentes na atmosfera da câmara. Caso este processo se realize à pressão atmosférica ou em vácuo primário, os filmes resultantes apresentarão a superfície repleta de irregularidades e extremamente pouco uniforme.

Com vista a que todas as condições necessárias para o sucesso deste processo sejam respeitadas e atingidas, esta técnica foi realizada numa câmara de vácuo que foi bombeada até ser atingida uma pressão de alto vácuo entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  mbar. Na Figura 3.9 é possível observar-se a câmara de vácuo do Laboratório de Plasmas e Aplicações do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CEFI-TEC) da FCT/UNL onde foi realizada a deposição dos eléctrodos de alumínio nos suportes de vidro, bem como o esquema do sistema de vácuo desta.

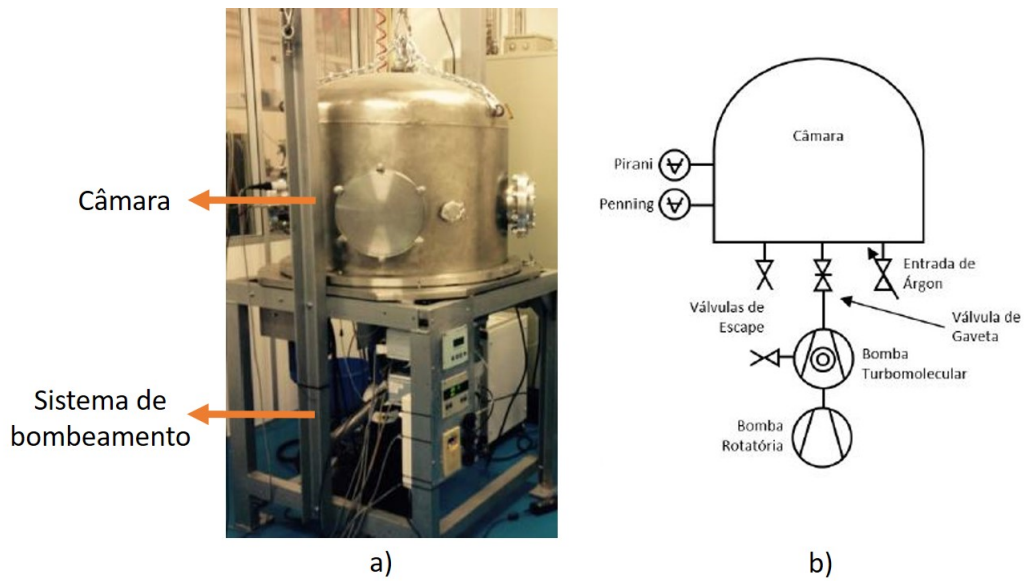


Figura 3.9: Imagem da câmara de vácuo utilizada para a deposição de elétrodos de alumínio em suportes de vidro (a) e esquema do seu sistema de vácuo (b)[33].

O sistema acima é constituído por duas bombas de vácuo: uma rotatória e uma turbomolecular; dois medidores de pressão: um Pirani e um Penning (e os seus controladores; um controlador temperatura de precisão PID CAL 3300 para monitorizar a temperatura dentro da câmara.

O vácuo primário é conseguido através de uma bomba rotatória *Edwards E2M18*, enquanto que o alto vácuo é alcançado através de uma bomba turbomolecular *Pfeiffer TMH 1001P*. A medição da pressão dentro da câmara é realizada por um sistema constituído por uma unidade de medida de pressão *Balzers TPG 300* acoplada a um medidor de pressão Pirani *Pfeiffer TPR010* para pressões maiores (pressão atmosférica até cerca de  $8 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ ) e por um medidor Penning *Pfeiffer IKR 060* para pressões inferiores.

O procedimento experimental consistiu em enrolar 4 a 5 segmentos de alumínio, cada um com cerca de  $3 \text{ cm}$  de comprimento, em torno da resistência de tungsténio e posicionar o suporte de vidro BK7, no qual foi colocada uma máscara com  $1 \text{ mm}$  de largura (Figura 3.10) perpendicularmente ao comprimento do suporte. Colocou-se também um shutter entre a resistência e o suporte, permitindo desta forma que a deposição ocorresse apenas no instante de evaporação do alumínio.

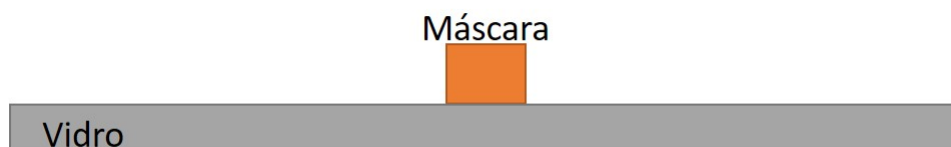


Figura 3.10: Esquema da máscara colocada sobre a superfície do suporte de vidro com o objetivo de proteger a região coberta da deposição de alumínio (a escala está exagerada para melhor visualização).

A corrente necessária para o alumínio atingir o sublimação foi cerca de 46A, sendo que uma das vantagens deste processo ser efetuado em alto vácuo é o facto de a corrente necessária para que o material que se pretende depositar evapore é menor, já que o ponto de sublimação é mais baixo do que se o sistema estivesse à pressão atmosférica.

Por fim, a câmara foi colocada à pressão atmosférica, enquanto a entrada de ar era cuidadosamente controlada de modo a que fosse um processo lento, permitindo assim aos filmes que arrefecessem lentamente até à temperatura ambiente. A Figura 3.11 ilustra os suportes obtidos após a deposição dos elétrodos de alumínio.



Figura 3.11: Esquema dos suportes resultantes do processo de deposição de alumínio por evaporação térmica resistiva em vácuo (a escala está exagerada para melhor visualização).

## 3.2 Técnicas de Deposição

Seguem-se as técnicas de deposição de filmes finos poliméricos utilizadas neste trabalho para a produção dos filmes de PAZO/PAH e PAZO.

### 3.2.1 Produção de filmes por Camada sobre Camada (Layer by Layer)

A técnica de camada sobre camada foi desenvolvida em 1966 por Iler[34] e consiste na deposição alternada de polieletrólitos de carga oposta sobre suportes resultante da absorção a partir de solução. Esta técnica foi revista décadas mais tarde, em 1992, por Decher[35] o qual apresentou uma proposta inovadora

no sentido de a tornar mais flexível. Esta proposta sugeria a utilização de compostos polieletrólitos na produção de filmes finos pela técnica de camada sobre camada, permitindo assim que uma maior quantidade de materiais pudessem ser utilizados neste processo.

A imersão em cada solução ocorre durante um período de tempo adequado por forma a que as moléculas carregadas se possam adsorver na superfície através da interação eletrostática. Os processos de lavagem e secagem permitem a remoção das moléculas que não adsorveram. De seguida repete-se este ciclo até se atingir o número de bicamadas desejado.

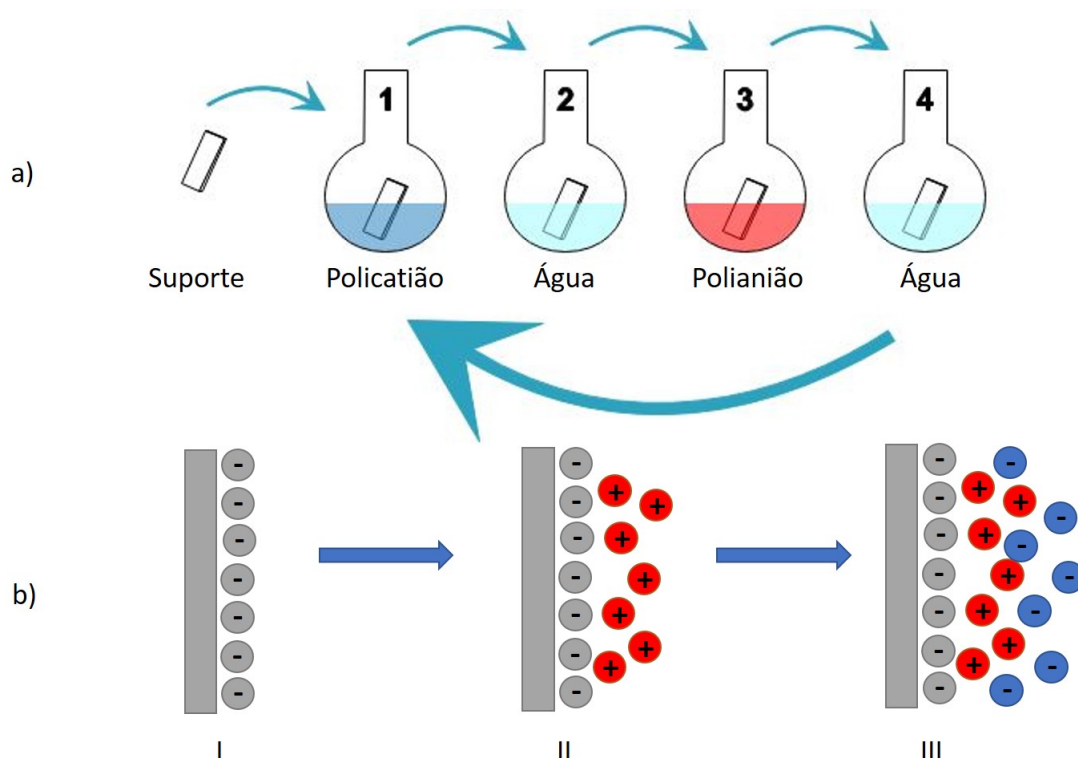


Figura 3.12: Esquemas do procedimento experimental da técnica de LbL (a) e da formação de uma bicamada (b) (a escala está exagerada para melhor visualização).

Esta técnica tem demonstrado ser eficaz e fidedigna para a produção de filmes finos uma vez que se trata de um método expedito e económico, permite controlar a espessura dos filmes obtidos, é compatível com produção em massa e pode ser aplicada em suportes de diversas dimensões e geometrias.

Neste trabalho a técnica de camada sobre camada foi alterada por forma a permitir a deposição ser feita por pulverização[33]. O uso de dispensadores permite que as quantidades de soluções utilizadas sejam menores enquanto simultaneamente aumenta a precisão de deposição na região desejada. Cada solução (aniónica e catiónica) foi colocada num pulverizador, bem como a água ultra-pura.



O suporte foi colocado a uma distância fixa de 6cm[33] dos dispensadores e o ciclo de deposição e lavagem permaneceu inalterado.

Cada dispensador foi pressionado duas vezes para cada solução, havendo um intervalo de 10s entre cada solução, garantindo desta forma que em cada momento de deposição era ejetada uma quantidade de solução satisfatória para o suporte. No fim de cada ciclo de deposição, é seco com um jato de azoto. Este processo foi repetido o número de vezes necessárias até se atingirem as bicamadas pretendidas:  $(PAH/PAZO)_{20}$  e  $(PAH/PAZO)_{40}$ . A Figura 3.13 ilustra o processo de camada sobre camada realizado pelo método de pulverização.

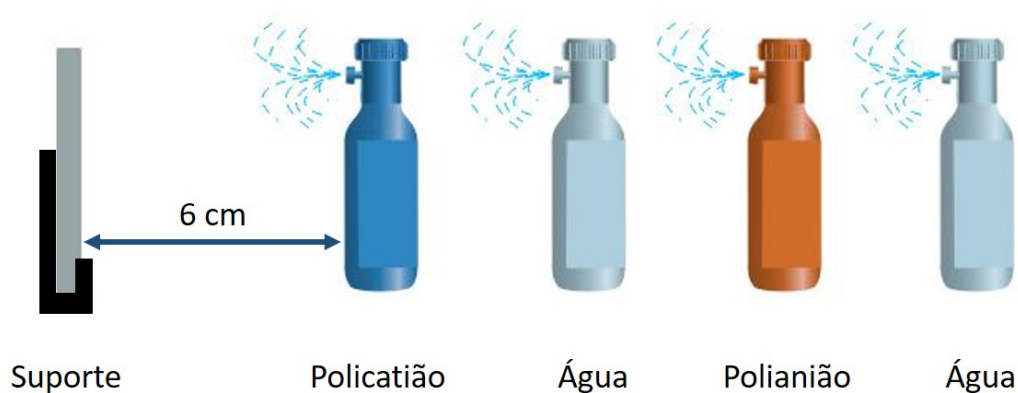


Figura 3.13: Esquema da técnica de *LbL* por pulverização.

Ambas as soluções dos polieletrólitos utilizados foram preparadas em balões volumétricos de 25mL com uma concentração de 0,01M, sendo que na solução de PAH foram utilizadas 0,02336g e na solução de PAZO foram utilizadas 0,09233g. Esta técnica foi realizada sobre os suportes cuja região central de FTO com cerca de 1mm foi removida pelo processo descrito acima em 3.1.4.



Figura 3.14: Esquema (a) e imagem dos filmes obtidos mediante o uso da técnica de camada sobre camada (b) (a escala do esquema está exagerada para melhor visualização).

### 3.2.2 Produção de filmes por Derramamento

A técnica de produção de filmes finos por derramamento consiste no derramamento de uma solução de polímero sobre um suporte seguido de secagem. Esta é feita colocando o suporte num excicador em vácuo primário (aproximadamente  $10^{-2}$  mbar) durante 2 horas, levando assim aos processos de evaporação do solvente e finalização da deposição[22], tal como ilustrado na Figura 3.15.

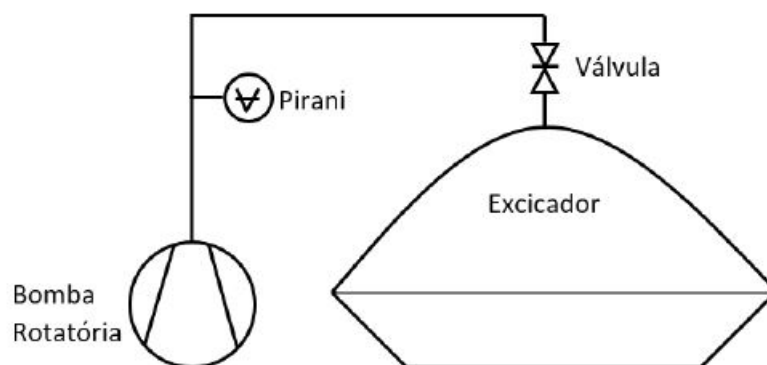


Figura 3.15: Esquema da montagem experimental utilizada para a secagem dos suportes na técnica de derramamento[22].

Foram preparadas soluções de PAZO em metanol em balões volumétricos de 5mL com uma concentração de 0,01M, sendo que para cada solução foram utilizadas 0,01847g de polímero. Esta técnica foi realizada sobre três tipos de suportes: suportes com os elétrodos de alumínio (3.1.5), suportes com o hiato de 1mm na camada de FTO e suportes de FTO sem alterações.

Embora este método seja muito simples e permita a deposição de quantidades de solução maiores do que a técnica de *LbL*, tem a desvantagem de o filme produzido ficar menos uniforme uma vez que a espessura do filme apenas pode ser controlada ao se fazer variar ou a quantidade de solução derramada ou a concentração da mesma[36].

A solução de PAZO foi depositada na superfície dos suportes com o auxílio de uma pipeta (Figura 3.16) de modo a controlar o volume derramado e também para evitar que ficasse uma grande quantidade de solução em excesso sobre o suporte, o que resultaria num tempo de secagem mais prolongado. Os filmes foram de seguida colocados para secagem num excicador durante cerca de 2 horas.

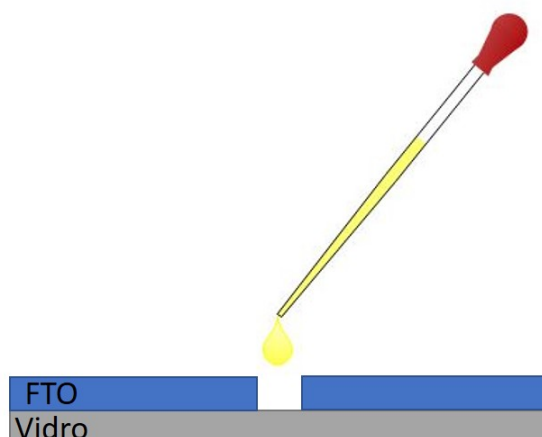


Figura 3.16: Ilustração do procedimento experimental realizado na produção de filmes finos pela técnica de derramamento (a escala está exagerada para melhor visualização).

A Figura 3.17 esquematiza os filmes finos obtidos pela técnica de derramamento nos diferentes tipos de suportes:

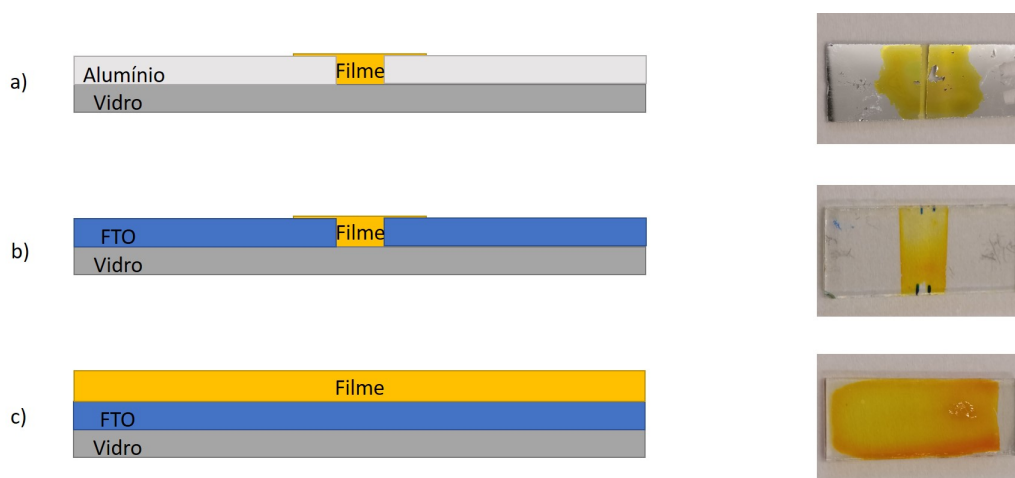


Figura 3.17: Esquemas e imagens dos filmes obtidos mediante o uso da técnica de derramamento: a) suporte de alumínio; b) suporte com hiato na camada de FTO; c) suporte de FTO sem alterações (a escala dos esquemas está exagerada para melhor visualização).

### 3.3 Métodos de Polarização

Por forma a que os filmes finos de PAZO apresentem anisotropia e subsequentemente efeito eletro-óptico, os grupos cromóforos têm de ser orientados na matriz polimérica. Nesta secção serão apresentados os métodos de polarização utilizados neste trabalho.

### 3.3.1 Polarização por aplicação de campo elétrico direto

A polarização elétrica direta dos filmes estudados consistiu na aplicação de uma diferença de potencial entre elétrodos a temperaturas elevadas, sendo que a distância entre elétrodos utilizada foi de  $1\text{ mm}$ . Na Figura 3.18 encontra-se uma representação esquemática do circuito utilizado neste tipo de polarização.

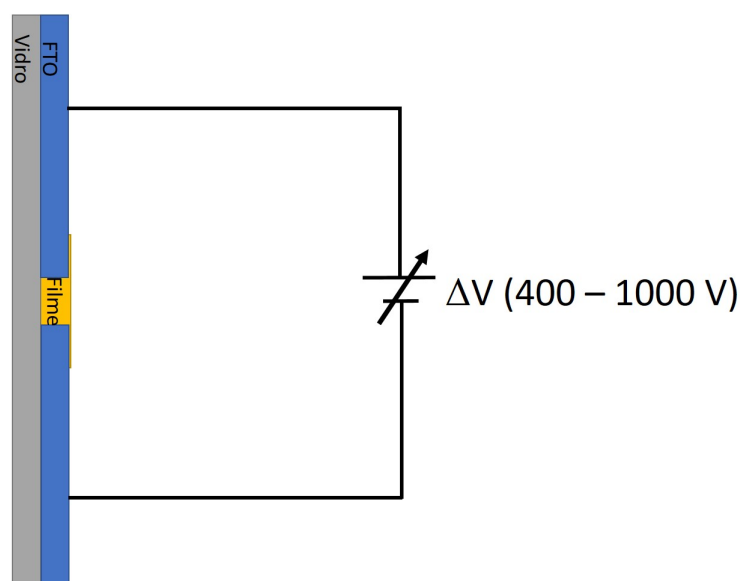


Figura 3.18: Representação ilustrativa do circuito utilizado para induzir polarização elétrica direta nos filmes estudados (a escala está exagerada para melhor visualização).

De modo a garantir que os filmes sejam aquecidos até às temperaturas desejadas, o porta amostras[33] implementado, representado na Figura 3.19, consistiu de um cubo de latão com duas resistências de aquecimento ( $50\text{ W}$  cada uma) embutidas no seu interior acopladas a um controlador de temperatura PID CAL 9400, permitindo assim um controlo preciso da temperatura do porta amostras, a qual é medida através de uma sonda termopar durante a polarização. Este suporte possui uma abertura passante circular com uma área de  $1,7\text{ cm}^2$  que permite a passagem de luz. Os dois elétrodos utilizados para aplicar uma diferença de potencial aos filmes foram embutidos em barras de acrílico ( $4,8 \times 1 \times 1\text{ cm}$ ) e a eles foram soldados uns fios ligados a uma fonte de alta tensão. Por sua vez, as barras de acrílico encontram-se aparafusadas ao porta amostras contra molas de retenção com o objetivo de assegurar um maior controlo do contacto entre os elétrodos e a superfície dos filmes.

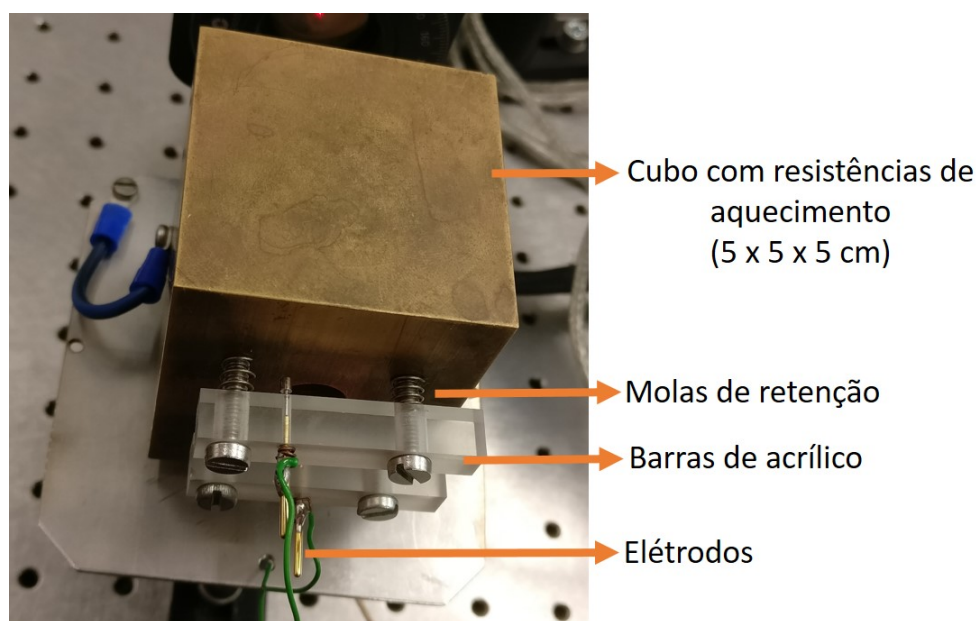


Figura 3.19: Imagem do porta amostras utilizado no processo de polarização elétrica direta dos filmes.

O procedimento seguido para a polarização consistiu da sequência: 1) colocar e afixar o filme no suporte, garantindo que os elétrodos se encontravam em contacto com a superfície deste; 2) programar o controlador PID para a temperatura pretendida, esperar que a temperatura seja atingida e estabilizasse; 3) ligar a fonte de alta tensão à qual os elétrodos se encontram conectados e polarizar a amostra durante o tempo pretendido.

Durante este processo, em conjunto com o controlador de temperatura já referido, foi utilizada uma fonte de alta tensão regulável de (0-20kV), sendo que a tensão de polarização não excedeu 1000V.

### 3.3.2 Polarização por Descarga de Corona

A polarização por descarga de corona é dos métodos de polarização mais eficazes em filmes finos e consiste numa ponta à qual está aplicada uma tensão elevada (aproximadamente 10kV), criando-se desta forma uma região de ionização onde ocorre a produção de cargas livres. Nesta região, os iões interagem entre si e são coletados por outro elétrodo que se encontra a um potencial mais baixo[37]. Este método de polarização tem duas configurações: *ponta-plano* e o *tríodo de corona*.

Na configuração ponta-plano utiliza-se uma ponta e um elétrodo plano sobre o qual é colocada a amostra que se pretende polarizar[38], tal como representado na Figura 3.20. Esta configuração tem a vantagem de ser bastante simples de implementar e de permitir que sejam depositadas grandes densidades de carga

na superfície do dielétrico. No entanto, também apresenta a desvantagem de não se poder controlar com rigor o potencial nem a corrente na superfície do dielétrico[8].

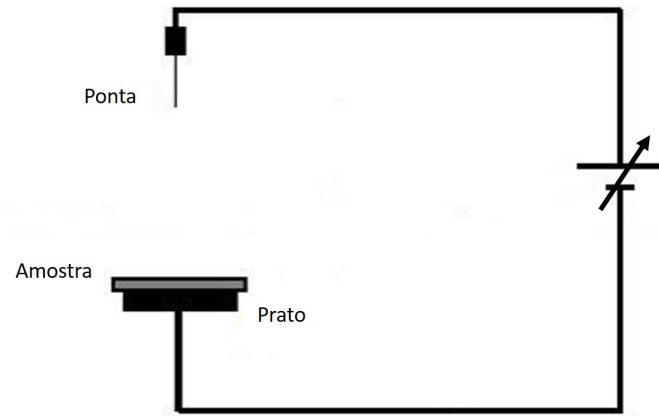


Figura 3.20: Esquema do sistema de descarga de corona na configuração *ponta-plano*.

Na configuração em tríodo de corona é acrescentada uma grade metálica entre a ponta e o eletrodo inferior, tal como ilustra a Figura 3.21.

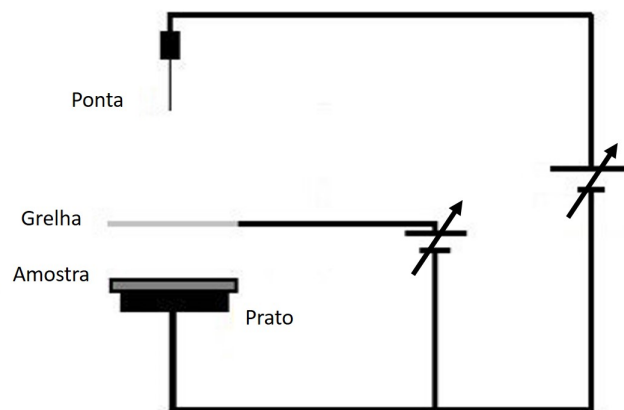


Figura 3.21: Esquema do sistema de descarga de corona na configuração *tríodo de corona*.

A grade vai ser responsável pela criação de um plano equipotencial paralelo à superfície do filmes. Consoante as cargas provenientes da ponta colidem com a grade, parte destas é coletada e as restantes são aceleradas (pelo campo entre a grade e o prato), acabando por se depositarem uniformemente no filme resultando numa diminuição do campo e num aumento do potencial de superfície deste[8].

Neste trabalho foi construída e utilizada a configuração tríodo de corona, tal como ilustrado na Figura 3.22, que embora não seja tão simples de implementar e

utilizar como a configuração ponta-plano, apresenta várias vantagens no contexto deste trabalho tais como a possibilidade de se obter uma maior e melhor uniformidade na distribuição de cargas na superfície do filme e o facto de se poder controlar o potencial superficial deste. Este sistema é formado por três suportes que fixam os componentes a um varão com 1cm de diâmetro, três cilindros de acrílico que unem cada suporte aos três componentes restantes (ponta, grelha e prato).

A ponta foi colocada a uma distância de 3cm da grelha e a superfície do prato foi posicionada a uma distância de cerca de 5mm em relação à base da grelha[8]. Os filmes polarizados por este método foram apenas os que continham a camada de eletrodo (FTO) sem o hiato de 1mm, de modo a poderem ser polarizados em volume.

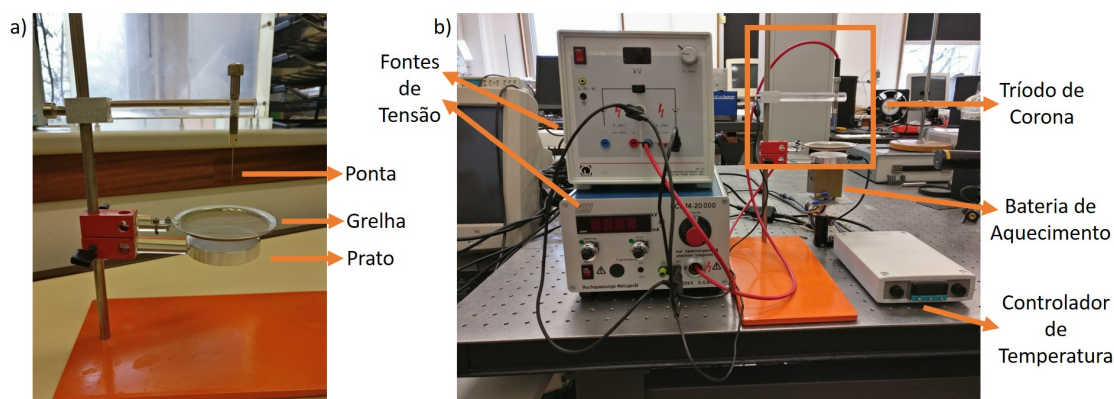


Figura 3.22: Imagens de a) tríodo de corona construído e b) sistema utilizado para a polarização por tríodo de corona.

O procedimento experimental implementado neste tipo de polarização, à semelhança do utilizado para a polarização elétrica direta em 3.3.1, também consistiu em quatro estágios: 1) posicionar o prato em repouso no topo do suporte cúbico com as resistências de aquecimento (3.3.1) e colocar o filme a polarizar na superfície do prato; 2) programar o controlador PID para a temperatura pretendida, esperar que essa temperatura seja alcançada; 3) ligar as fontes de tensão e polarizar o filme durante o tempo pretendido; 4) deixar o filme arrefecer até 25°C, mantendo a tensão de polarização aplicada.

Nesta polarização, em conjunto com o sistema de tríodo de corona já referido, utilizou-se uma fonte de alta tensão *HCN14* (0-20kV) para a descarga de corona com uma tensão constante de 10kV, uma fonte de tensão *Leybold* (0-5kV) para a aplicação do potencial na grade à qual foram aplicadas diferentes tensões de polarização (entre 400V e 1000V).



Os desenhos técnicos do tríodo de corona desenvolvido encontram-se no Apêndice B.

### 3.4 Sistemas ópticos implementados para a realização das medições

Seguem-se as montagens experimentais desenvolvidas e implementadas para as medições da birrefringência e do coeficiente eletro-óptico efetuadas, bem como os procedimentos experimentais aplicados.

#### 3.4.1 Medição da birrefringência

Por forma a se realizarem as medições da birrefringência, foi implementada uma montagem experimental que consistiu no sistema representado na Figura 3.23.

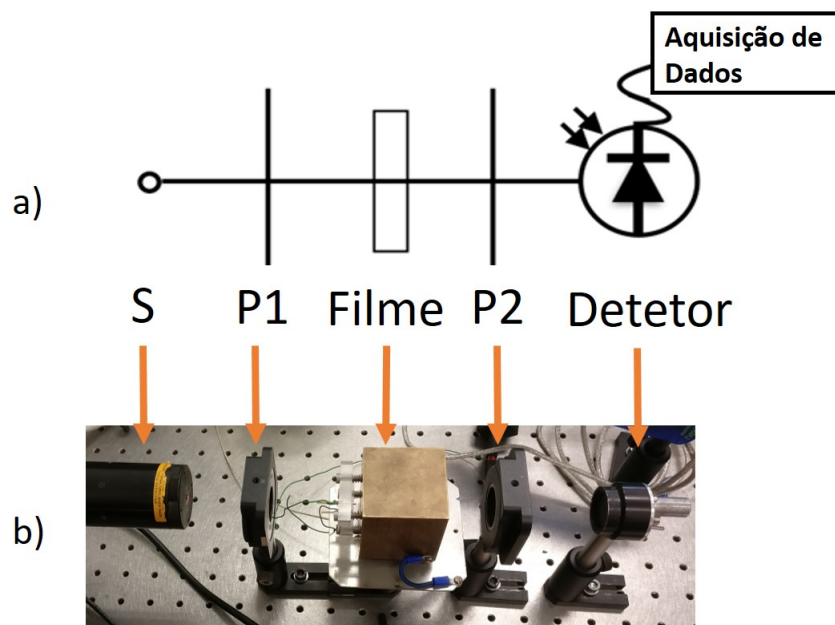


Figura 3.23: Imagens de a) esquema do sistema implementado (onde S é a fonte de luz e  $P_1$  e  $P_2$  são os polarizadores) e b) montagem experimental do mesmo.

Nesta montagem, o feixe de laser é feito atravessar o filme que está a ser polarizado conforme anteriormente descrito (3.3.1). O filme encontra-se entre polarizadores cruzados, que resulta em que o feixe de laser inicialmente incidente no fotodetetor possua a menor intensidade possível. O sinal que chega ao fotodetetor é então processado e analisado por uma placa de aquisição de dados, culminando



### 3.4. SISTEMAS ÓPTICOS IMPLEMENTADOS PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIÇÕES

nas curvas de birrefringência obtidas. Os filmes estudados através deste método foram todos polarizados através do processo de polarização elétrica direta.

Nestas medições, em conjunto com o sistema de polarização elétrica, utilizou-se um laser *Melles Griot* de He-Ne com uma potência de  $6,35\text{mW}$  e um comprimento de onda de  $632,8\text{nm}$ , dois polarizadores, um fotodetector *818-UV/DB* da *Newport Corporation* ( $200\text{-}1100\text{nm}$ ) e uma placa de aquisição de dados *SCB-68* da *National Instruments*.

As medições foram efetuadas da seguinte forma: 1) o registo de intensidade de luz transmitida foi ligado, o filme foi aquecido até à temperatura de polarização previamente programada; 2) quando a temperatura de polarização foi atingida, o campo elétrico foi aplicado ao filme durante 30 minutos; 3) após o filme ter sido polarizado durante o tempo pretendido, o controlador de temperatura foi programado para  $25^\circ\text{C}$ , deixando-se o campo elétrico aplicado ao filme até essa temperatura ser atingida; 4) quando atingida a temperatura pretendida, o campo elétrico foi removido e passados 30 minutos o programa de aquisição foi desligado.

#### 3.4.2 Medição do efeito eletro-óptico

A montagem experimental deste trabalho para a medição do coeficiente eletro-óptico consiste numa configuração baseada no interferómetro de Michelson, tal como apresentada na Figura 3.24.

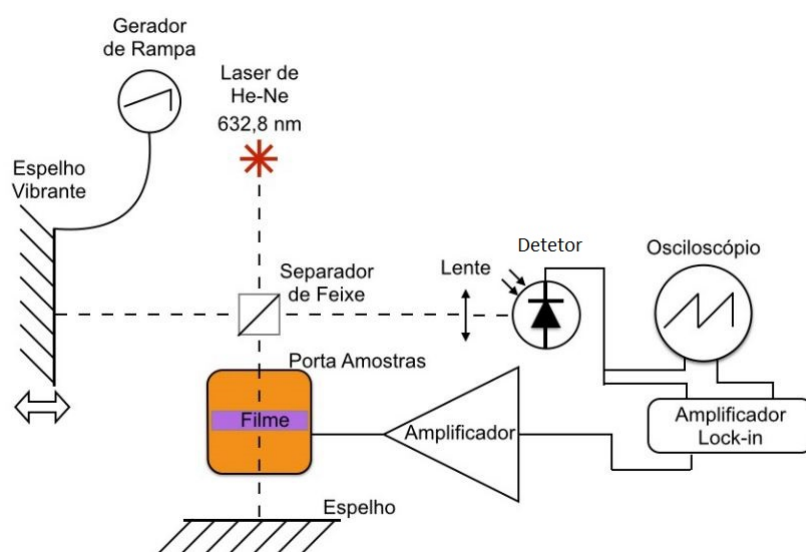


Figura 3.24: Esquema do sistema baseado no interferómetro de Michelson e instrumentação utilizada para a medição do coeficiente eletro-óptico em filmes finos (adaptado de [12]).

Por forma a se poder medir o coeficiente eletro-óptico nos filmes, foi necessário aplicar-se a estes uma tensão cuja frequência fosse menos suscetível a variações por parte dos ruídos ambientes do laboratório. Atendendo a este requisito, a frequência escolhida foi de  $2\text{kHz}$  e uma vez que o sinal eletro-óptico terá esta frequência torna-se bastante mais simples filtrá-lo dos outros sinais presentes.

A montagem utilizada para a realização destas medições embora já se encontrasse implementada[12], esta foi testada e utilizada com um cristal de dihidro-  
genofosfato de potássio (KDP) colocado num porta amostras próprio para esse cristal. Visto que neste trabalho o objeto de estudo são filmes finos, foi necessário projetar e construir um novo porta amostras (os desenhos técnicos do porta amostras e das barras de acrílico encontram-se no Apêndice A) que fosse adequado para este estudo.

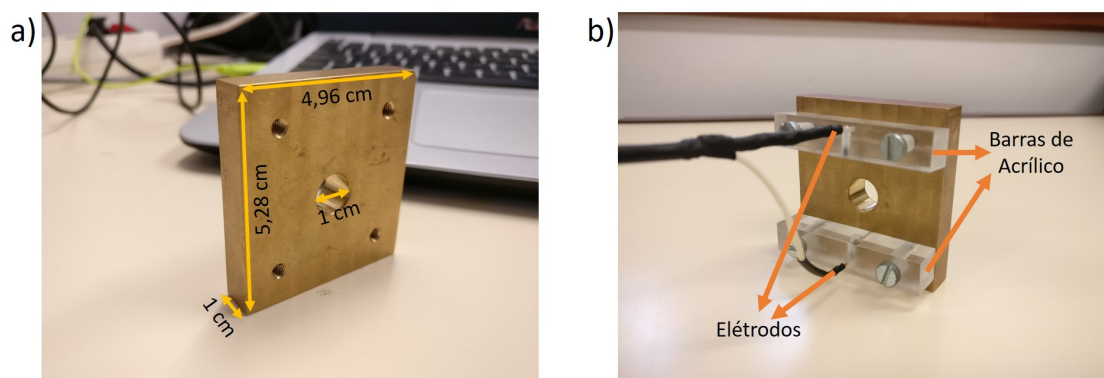


Figura 3.25: Imagens de a) porta amostras desenvolvido e b) porta amostras com as barras de acrílico e eléttodos.

Este porta amostras, representado na Figura 3.25, possui uma abertura central passante circular com um diâmetro de  $1\text{cm}$  que permite a passagem de luz pela zona do filme que se pretende analisar. Possui um comprimento de  $4,96\text{cm}$ , uma altura de  $5,28\text{cm}$  e uma espessura de  $1\text{cm}$ , tal como ilustrado na figura acima. Construíram-se também duas barras de acrílico ( $5 \times 1 \times 1\text{ cm}$ ) onde foram embutidos dois eléttodos através dos quais foi aplicada nos filmes a tensão de excitação do efeito eletro-óptico de  $6,6\text{V}$  com a frequência de  $2\text{kHz}$ . Estas barras foram aparafusadas ao porta amostras, permitindo deste modo uma maior precisão no contacto entre os filmes e os eléttodos.

A Figura 3.26 ilustra o sistema óptico implementado para medir o coeficiente eletro-óptico dos filmes.

### 3.4. SISTEMAS ÓPTICOS IMPLEMENTADOS PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIÇÕES

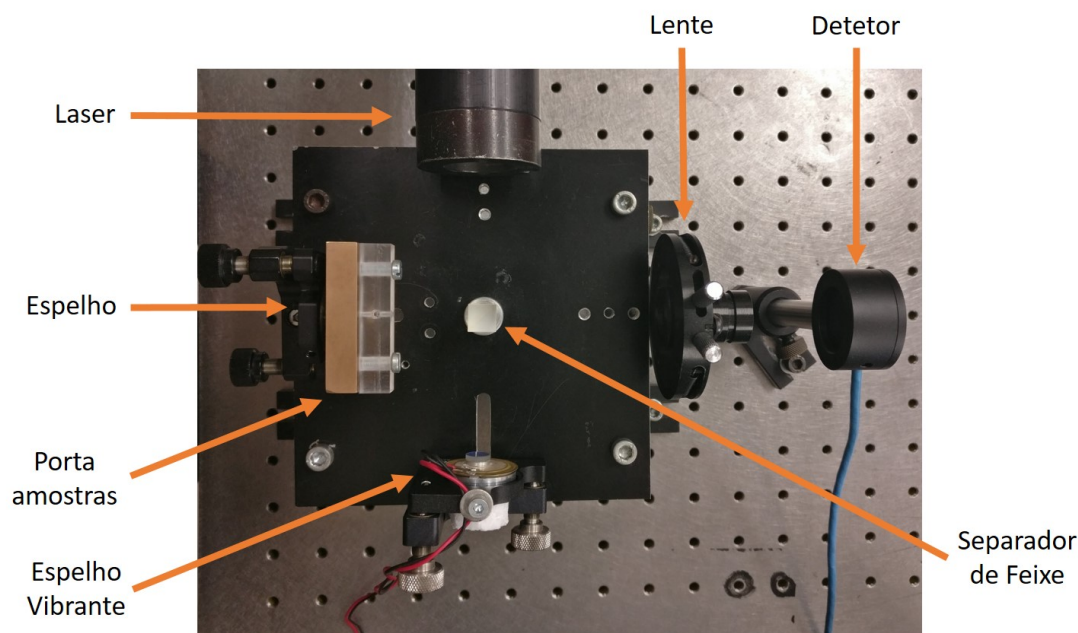


Figura 3.26: Imagem do sistema utilizado para a medição do coeficiente eletro-óptico com o porta amostras desenvolvido.

O procedimento experimental para estas medições consistiu em: 1) colocar o filme no porta amostras e fixá-lo, garantindo que os elétrodos estejam em contacto com a superfície do filme; 2) ligar o laser e o gerador de rampa e verificar o padrão de franja produzido; 3) ligar o amplificador lock-in e o osciloscópio; 4) observar os sinais resultantes no osciloscópio e obter os valores máximo e mínimo da amplitude do sinal total e o valor máximo da amplitude do sinal eletro-óptico.

Durante as medições do efeito eletro-óptico, em conjunto com os espelhos, o separador de feixes e uma lente, foram utilizados: um laser *Melles Griot* de He-Ne com uma potência de  $6,35mW$  e um comprimento de onda de  $632,8nm$ , um gerador de rampa, um amplificador lock-in modelo 393 da *Ithaco Dynatrac*, um fotodetetor 818-UV/DB da *Newport Corporation* ( $200-1100nm$ ) e um osciloscópio *LeCroy Wavesurfer 422*.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Birrefringência

As medições de birrefringência foram realizadas em filmes produzidos pelos métodos de camada sobre camada e de derramamento, sendo que todos apresentavam um hiato de  $1\text{ mm}$  na região central entre a camada dos elétrodos.

A Figura 4.1 representa uma curva típica de birrefringência, onde se podem identificar os processos de criação (entre os pontos A e B), relaxação (entre os pontos B e C) e extinção (a partir do ponto C) de birrefringência.

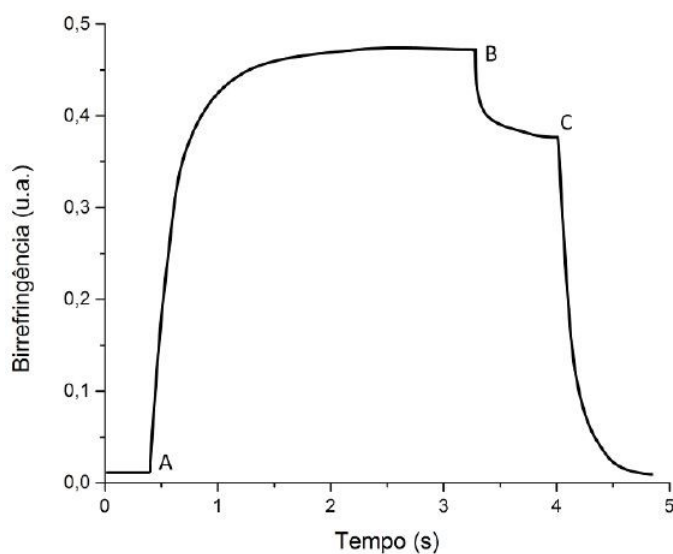


Figura 4.1: Representação gráfica dos processos de criação (A-B), relaxação (B-C) e extinção (a partir de C) de birrefringência[22].

Neste trabalho, as curvas obtidas possuem apenas os processos de criação e relaxação de birrefringência (e não o de extinção), uma vez que se pretende que os filmes apresentem um valor residual de birrefringência por forma a poderem ser estudados quanto aos seus coeficientes eletro-ópticos.

#### 4.1.1 Filmes de derramamento

Foram efetuados dois tipos de medições no estudo da birrefringência nos filmes de derramamento: num caso a tensão aplicada foi mantida constante enquanto se fez variar a temperatura, enquanto que no outro caso se fez variar a tensão aplicada mantendo-se a temperatura constante. Esta abordagem permitiu que se inferisse quais as influências, tanto da tensão aplicada como da temperatura, nos processos de criação e relaxação de birrefringência nos filmes.

##### 4.1.1.1 Estudo da temperatura com tensão constante

A Figura 4.2 ilustra as curvas de birrefringência obtidas para diferentes temperaturas com uma tensão aplicada constante de 600V.

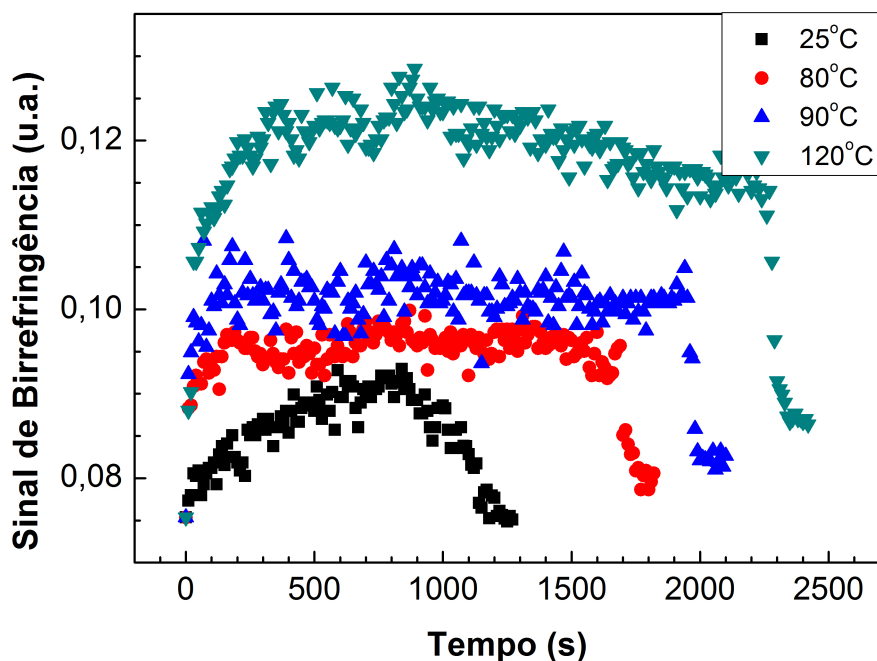


Figura 4.2: Representação gráfica da cinética de criação e relaxação de birrefringência em filmes de derramamento com tensão constante de 600V e diferentes temperaturas[39].

Como é possível observar no gráfico acima, as curvas obtidas podem ser separadas em duas partes: uma parte de crescimento que corresponde ao processo de criação de birrefringência, onde através da aplicação de tensão as moléculas cromóforas se vão gradualmente orientando, resultando num aumento do sinal luminoso transmitido e uma parte de decaimento que corresponde ao processo de relaxação de birrefringência e que tem início no momento em que a tensão aplicada é desligada onde os cromóforos regressam lentamente à disposição inicial, o que por sua vez se vai traduzir numa diminuição do sinal luminoso transmitido. É de notar que as curvas obtidas apresentam um comportamento de crescimento e decaimento que vai de encontro a outros estudos semelhantes realizados em filmes de camada sobre camada de PAH/PAZO[40]. Todas as curvas, após o processo de relaxação, apresentam um valor residual de birrefringência o que sugere que certos cromóforos retiveram a orientação devido à birrefringência induzida.

Aquando a análise da dinâmica temporal de cada processo de criação e de relaxação de birrefringência pode-se recorrer ao ajuste à contribuição de duas funções exponenciais, sendo que cada função corresponde a um tipo de comportamento: um rápido e um lento. No entanto, neste caso não foi necessário recorrer-se a um ajuste biexponencial mas sim a um ajuste com apenas uma função exponencial, pois tanto o processo de criação como o de relaxação de birrefringência demonstraram ser relativamente lentos.

As equações de ajuste das curvas de criação e de relaxação de birrefringência traduzem-se então em[40]:

$$I_{Cria} = I_{C_1} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) \right) \quad (4.1)$$

onde  $I_{Cria}$  é a intensidade do sinal transmitido,  $I_{C_1}$  é o fator associado à exponencial que representa a magnitude do processo e  $\tau_C$  é a constante de tempo característica de criação.

e

$$I_{Relax} = I_{R_1} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right) + C \quad (4.2)$$

sendo  $I_{Relax}$  a intensidade do sinal transmitido,  $I_{R_1}$  o fator associado à exponencial que representa a magnitude do processo,  $\tau_C$  a constante de tempo característica de relaxação e  $C$  uma constante.

Na Tabela 4.1 encontram-se representados os valores relativos aos processos de criação e relaxação de birrefringência das respectivas constantes de tempo características para cada temperatura estudada à tensão aplicada constante de 600V[39].

Tabela 4.1: Valores das constantes de tempo características dos processos de criação e relaxação de birrefringência para as diferentes temperaturas estudadas.

Temperaturas (°C)	$\tau_C$ (s)	$\tau_R$ (s)
25	$670 \pm 80$	$88 \pm 7$
80	$20 \pm 1$	$36 \pm 2$
90	$18 \pm 1$	$24 \pm 1$
120	$3,5 \pm 0,5$	$31 \pm 1$

De modo a melhor se compreender a relação entre a temperatura e a criação de birrefringência, e de que modo é que uma influencia a outra, foi elaborado um gráfico (Figura 4.3) que apresenta o valor máximo de intensidade de birrefringência em função das temperaturas analisadas.

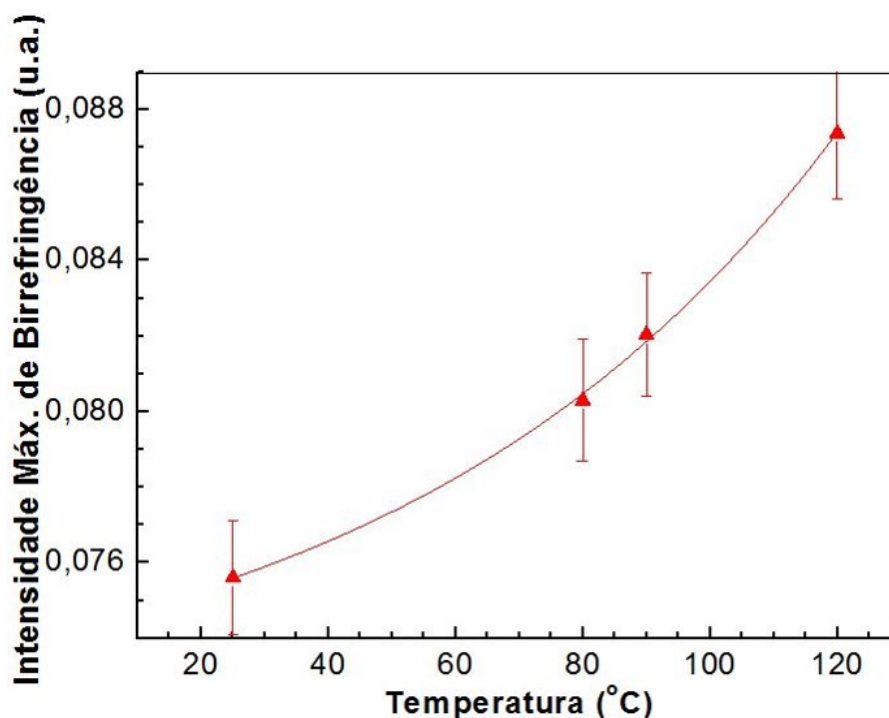


Figura 4.3: Representação gráfica da intensidade máxima atingida para cada curva de criação de birrefringência em função das temperaturas estudadas[39].

Como é possível observar na Figura 4.3, existe uma dependência exponencial entre a temperatura e a criação de birrefringência, ou seja, um aumento na temperatura irá conduzir a um aumento na intensidade máxima do sinal correspondente



à criação de birrefringência. Estes dados indicam que a temperatura tem um papel importante no processo de orientação dipolar das moléculas cromóforas e como tal um aumento da temperatura traduzir-se-á numa maior mobilidade dos cromóforos presentes no filme. O aumento do sinal detetado para temperaturas progressivamente mais elevadas é provavelmente devido à aproximação destas à temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do PAZO, que segundo estudos anteriores[29] se encontra por volta dos  $95^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), sendo que a partir desta temperatura a mobilidade das moléculas cromóforas aumenta significativamente.

Estes resultados provaram ser o oposto de outros estudos realizados[40] onde embora também se tivesse observado uma dependência linear entre estes dois fatores, um aumento da temperatura conduzia a uma diminuição da intensidade do sinal de birrefringência. Esta diferença entre resultados deve-se ao facto de nos estudos realizados por Ferreira et al[40] a birrefringência ter sido induzida através de fotoisomerização e não por polarização elétrica direta.

Foi também analisada a relação entre a temperatura e o processo de relaxação, resultando no gráfico abaixo (Figura 4.4) onde o sinal de birrefringência residual foi representado em função da temperatura.

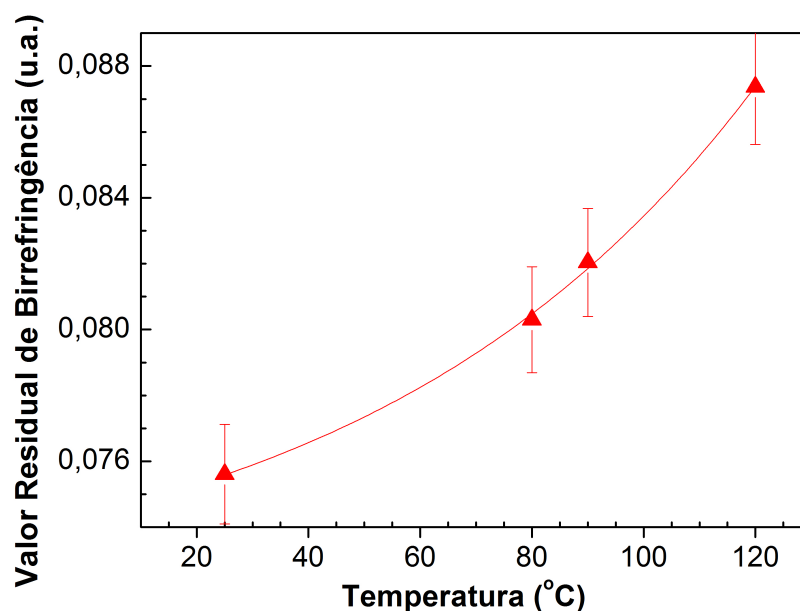


Figura 4.4: Representação gráfica do valor residual de birrefringência para cada curva de relaxação em função das temperaturas estudadas[39].

O valor de birrefringência residual após o processo de relaxação das moléculas cromóforas aumenta consoante a temperatura também aumenta, demonstrando

um comportamento exponencial semelhante ao ilustrado na Figura 4.3. Este comportamento sugere que a temperatura possa estar a promover a formação de agregados de cromóforos que partilham não só a mesma orientação, como também a mesma mobilidade. Ao se formarem estes agregados, o processo de relaxação será mais lento e como tal os filmes apresentam um sinal de birrefringência durante mais tempo.

#### 4.1.1.2 Estudo da tensão com temperatura constante

Como referido anteriormente, foi também estudada a relação existente entre as diversas tensões de polarização e o sinal de birrefringência resultante. Na Figura 4.5 encontram-se representadas as curvas de birrefringência obtidas para tensões aplicadas diferentes com uma temperatura constante de 120°C.

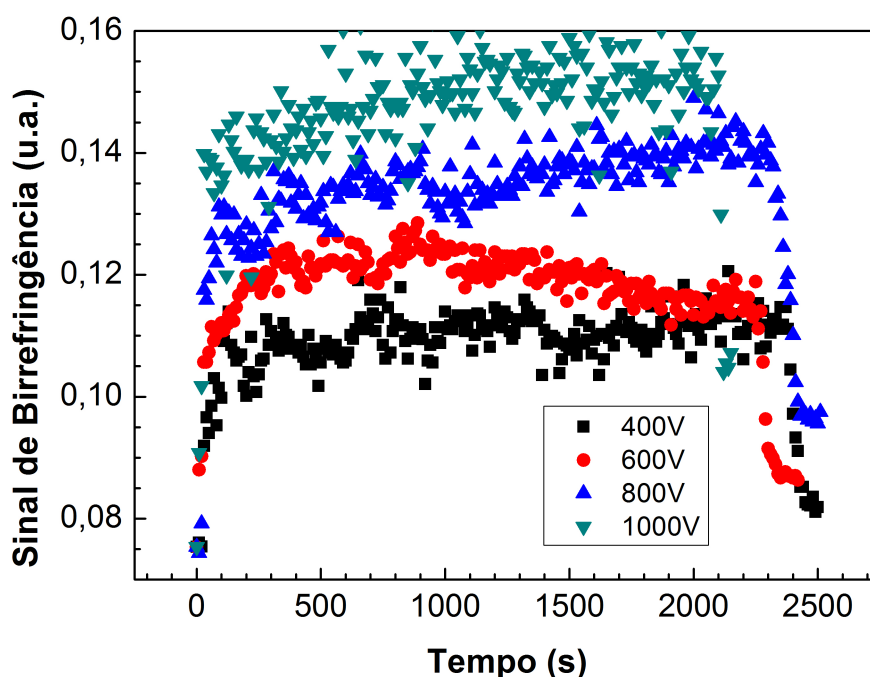


Figura 4.5: Representação gráfica da cinética de criação e relaxação de birrefringência em filmes de derramamento com temperatura constante de 120°C e diferentes tensões aplicadas[39].

À semelhança da Figura 4.2, neste caso também é possível separar as curvas obtidas nas duas partes correspondentes aos processos de criação e de relaxação de birrefringência. Ao contrário das curvas onde a tensão foi mantida constante, os processos de criação de birrefringência ilustrados neste gráfico revelam ter um crescimento mais acentuado, o que por sua vez sugere que a orientação dos

dipolos seja mais rápida. Por outro lado, os processos de relaxação apresentam um comportamento semelhante ao evidenciado nas curvas onde se fez variar a temperatura, onde a relaxação dos cromóforos também demonstrou ser relativamente lenta. É também de notar que todas as curvas, após o processo de relaxação das moléculas cromóforas, apresentam um valor de birrefringência residual.

Foi também estudada a relação entre a tensão de polarização e a criação de birrefringência, sendo que no gráfico abaixo (Figura 4.6) se encontram ilustrados os valores de intensidade máxima de birrefringência em função das tensões analisadas.

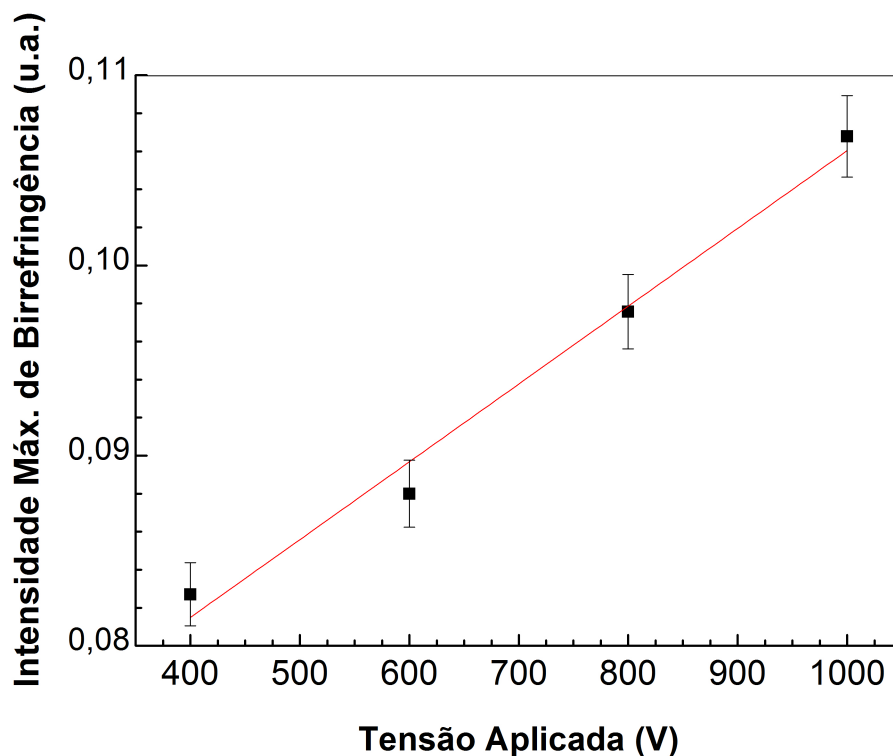


Figura 4.6: Representação gráfica da intensidade máxima atingida para cada curva de criação de birrefringência em função das tensões estudadas[39].

Através da análise do gráfico ilustrado acima é possível concluir que existe uma correlação direta entre a criação de birrefringência e a tensão aplicada ao filme. Esta relação indica que a tensão aplicada ao filme promove a orientação das moléculas de cromóforos e que para tensões mais elevadas o valor da intensidade máxima do sinal também será maior.

De seguida analisou-se também a ligação entre a tensão aplicada e o sinal de birrefringência residual presente no final de cada curva (Figura 4.7).

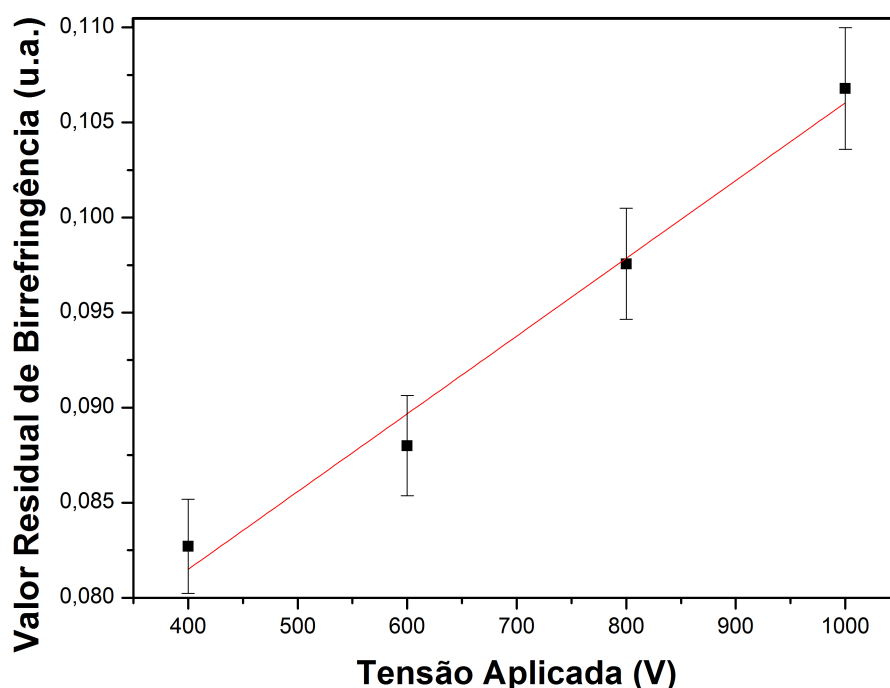


Figura 4.7: Representação gráfica do valor residual de birrefringência para cada curva de relaxação em função das tensões estudadas.

A partir da informação representada no gráfico acima pode-se concluir que quanto maior for o campo elétrico aplicado à região de  $1\text{mm}$  entre os elétrodos, maior será o sinal de birrefringência residual. Ou seja, para campos elétricos mais elevados uma maior quantidade de cromóforos irá reter a orientação induzida durante mais tempo. Portanto quanto maior for a tensão, mais lenta será a relaxação das moléculas cromóforas para a sua orientação inicial.

#### 4.1.2 Filmes de camada sobre camada

Os filmes produzidos pela técnica de camada sobre camada também foram utilizados e preliminarmente estudados, no entanto não foi possível obter qualquer tipo de resultados apesar de várias tentativas. Este facto pode-se dever a um número de fatores, tais como:

- Baixo número de bicamadas - Inicialmente os filmes foram testados com 20 bicamadas mas uma vez que os resultados foram infrutíferos, produziram-se novos filmes com 40 bicamadas. No entanto, não foi possível obter resultados novamente.

- Concentração das soluções utilizadas demasiado baixa (0,01M) - O que pode resultar numa maior distância entre moléculas cromóforas e por sua vez resulta num sinal de birrefringência pouco intenso e facilmente confundido com ruído.
- Sensibilidade da placa de aquisição demasiado baixa - Para sinais fracos pode não ocorrer a distinção entre o sinal e o ruído, dificultando assim a obtenção de resultados.
- Tensões de polarização pouco elevadas - O campo elétrico externo aplicado entre os elétrodos poderá não ter intensidade suficiente para induzir a orientação das moléculas.

## 4.2 Efeito eletro-óptico

As medições foram realizadas para todos os filmes produzidos, no entanto apenas se obtiveram resultados mensuráveis para os filmes produzidos pela técnica de derramamento que foram polarizados pelo método de tródo de corona.

Os filmes polarizados pelo método de polarização elétrica direta (camada sobre camada e derramamento) quando foram analisados não permitiram a obtenção de resultados fiáveis, uma vez que o sinal resultante apresentava uma intensidade muito baixa não permitindo distinguir o sinal do ruído. Isto poderá dever-se a um número de fatores, sendo o mais provável a tensão de polarização aplicada aos filmes não ter sido suficientemente elevada, o que resultaria que no final do processo de polarização o sinal de birrefringência residual fosse suficientemente fraco ao ponto de não ser detetado aquando a medição do efeito eletro-óptico. No entanto, no caso dos filmes produzidos pelo método de camada sobre camada um possível fator contribuinte para a dificuldade na obtenção de resultados poderá ser a interação das forças eletrostáticas entre as camadas dos polieletrólitos, visto que podem tornar os filmes mais rígidos resultando assim numa perda de mobilidade por parte dos cromóforos.

Tal como referido anteriormente (ver secção 2.4.2), aquando as medições do efeito eletro-óptico pelo método de interferómetro de Michelson, o feixe de luz resultante é detetado por um fotodetector, sendo que a intensidade,  $I$ , do feixe é dada por[41]:

$$I \propto E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2\cos(\Delta\phi) \quad (4.3)$$

Pode-se observar pela equação acima que a intensidade do sinal atingirá os seus valores máximo e mínimo quando  $\cos(\Delta\phi) = 1$  e  $\cos(\Delta\phi) = -1$ , respectivamente. Desta forma, ao se subtraírem estas duas equações resultantes obtém-se:

$$I_{max} - I_{min} = 4E_1 E_2 \quad (4.4)$$

Por sua vez, ao se combinar a equação 4.3 com a equação 4.4 resulta que:

$$I \propto E_1^2 + E_2^2 + \frac{1}{2}(I_{max} - I_{min})\cos(\Delta\phi) \quad (4.5)$$

Neste interferómetro o feixe de luz irá passar duas vezes por cada ramo resultando em  $2l$ , logo ao se juntar as equações 2.4 e 2.5, obtém-se equação que traduz a diferença de fase para o efeito eletro-óptico linear:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 + \frac{\pi r n_0^3 V_0}{\lambda} \frac{2l}{h} \cos(\Omega t) \quad (4.6)$$

Onde  $\Delta\phi_0$  corresponde à diferença de fase inicial sem o efeito eletro-óptico e  $V_0 \cos(\Omega t)$  corresponde ao potencial elétrico aplicado. Por substituição da equação 4.6 na equação 4.5 obtém-se o sinal do efeito eletro-óptico,  $I_{seo}$ :

$$I_{seo} \approx \frac{1}{2}(I_{max} - I_{min}) \frac{\pi r n^3 V_{rms}}{\lambda} \frac{2l}{h} \cos(\Omega t) \sin(\Delta\phi_0) \quad (4.7)$$

Sendo assim possível de determinar a amplitude do sinal eletro-óptico através de:

$$|I_{seo}| \approx \frac{1}{2} |I_{max} - I_{min}| \frac{\pi r n^3 V_{rms}}{\lambda} \frac{2l}{h} \quad (4.8)$$

Resolvendo a equação 4.8 em função do coeficiente eletro-óptico linear,  $r$ , vem que:

$$r = \frac{|I_{seo}|}{|I_{max} - I_{min}|} \frac{\lambda}{\pi n_0^3 V_{rms}} \frac{h}{l} \quad (4.9)$$

Para se medir o coeficiente eletro-óptico dos filmes foi colocado um eléctrodo numa região da superfície do suporte que não continha filme (removido previamente com acetona e isopropanol) e o outro na superfície de um suporte (que continha apenas uma camada de FTO) que se encontrava em contacto com a superfície do filme, tal como ilustrado na Figura 4.8.

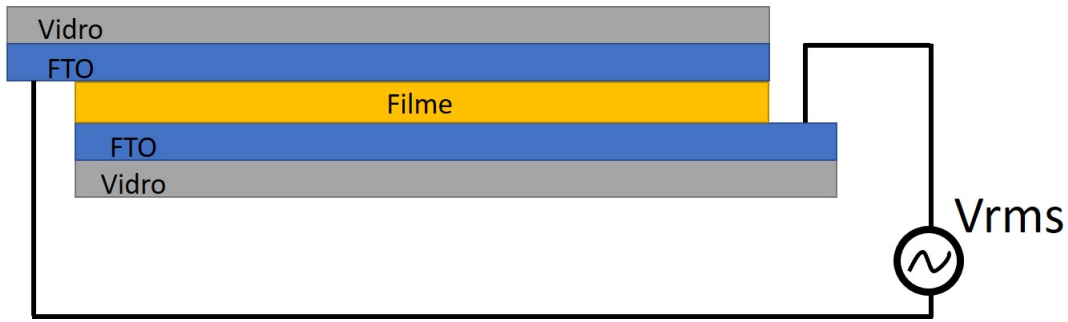


Figura 4.8: Representação ilustrativa do posicionamento dos elétrodos de contacto nos filmes para a medição do coeficiente eletro-óptico (a escala está exagerada para melhor visualização).

Esta configuração vai resultar em que a distância entre os elétrodos,  $h$ , e o caminho óptico percorrido pela luz no filme,  $l$ , sejam aproximadamente iguais, podendo assim ser simplificados e permitindo desta forma que a equação 4.9 se traduza em:

$$r = \frac{|I_{se0}|}{|I_{max} - I_{min}|} \frac{\lambda}{\pi n_0^3 V_{rms}} \quad (4.10)$$

O sinal total resultante depois de ser detetado pelo fotodetetor é tratado e filtrado e quando é representado no osciloscópio divide-se em dois: no sinal de franja e no sinal eletro-óptico. A partir destes obtêm-se os valores de amplitude máxima e mínima do sinal de franja e o valor de amplitude máxima do sinal eletro-óptico que são posteriormente utilizados para o cálculo do coeficiente eletro-óptico através da equação 4.10. Através das amplitudes máximas e mínimas obtidas do sinal de franja foi calculada a visibilidade das franjas mediante a equação 2.12, sendo que não foram obtidos valores inferiores a 0,60.

#### 4.2.1 Estudo da temperatura com tensão constante

Foram realizadas diversas medições com o objetivo de se estudar o comportamento do coeficiente eletro-óptico dos filmes quando exposto a variações de temperatura enquanto a tensão de polarização foi mantida constante.

A Tabela 4.2 encontram-se representados os valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico para as várias temperaturas estudadas com uma tensão constante de 800V.

Tabela 4.2: Valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico para diferentes temperaturas de polarização a tensão constante de 800V.

Temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )	Coeficiente eletro-óptico ( $\text{pm/V}$ )
60	$0,19 \pm 0,03$
90	$0,31 \pm 0,05$
100	$0,32 \pm 0,06$
120	$0,37 \pm 0,08$

Procedeu-se à elaboração de um gráfico (Figura 4.9) onde os valores do coeficiente eletro-óptico obtidos são representados em função das temperaturas.

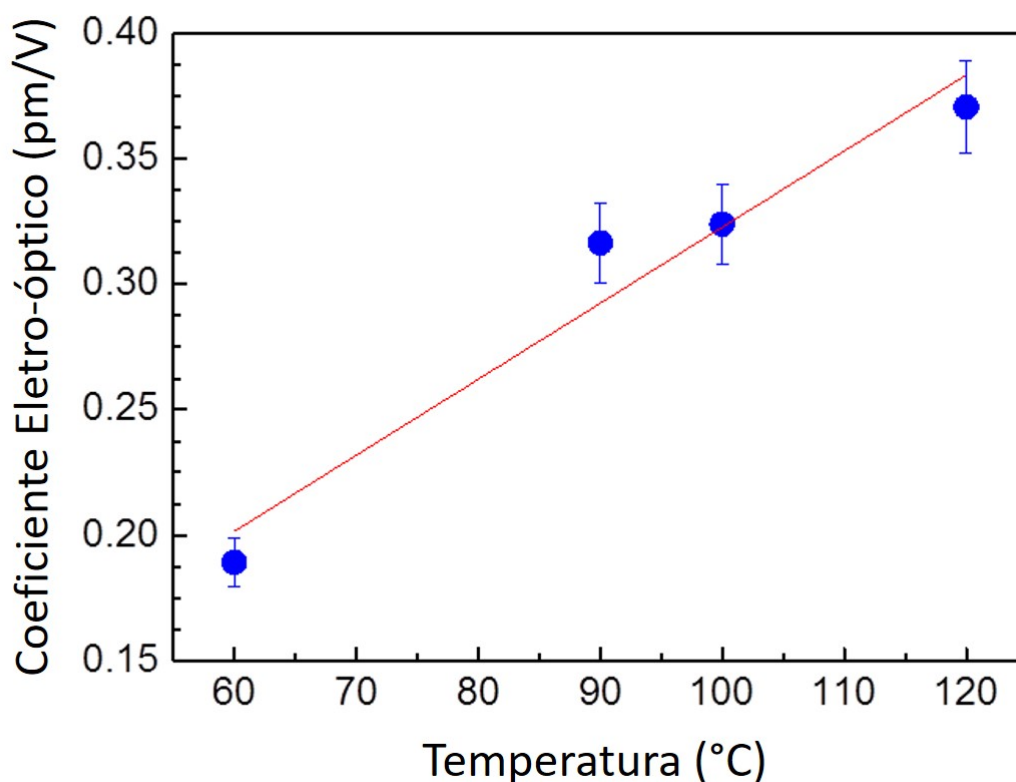


Figura 4.9: Representação gráfica dos valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico em função das diferentes temperaturas de polarização estudadas.

Como é possível observar no gráfico acima, o coeficiente eletro-óptico aumenta com o aumento na temperatura de polarização, sendo que é relevante notar que para as temperaturas de  $90^{\circ}\text{C}$  e de  $100^{\circ}\text{C}$  os valores obtidos são bastante próximos em relação a qualquer uma das outras temperaturas estudadas.

Esta proximidade entre valores, aliada ao facto de que para a temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  o valor obtido para o coeficiente eletro-óptico foi relativamente baixo em comparação com os restantes, sugere que pode existir uma temperatura ótima



entre  $60^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$  a partir da qual se encontram formadas condições mais indicadas para uma orientação de um maior número de moléculas cromóforas. Este comportamento revela ser consistente com a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do PAZO ( $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ) estudada por Ferreira et al[29], temperatura esta a partir da qual os cromóforos passam a apresentar uma maior mobilidade.

Os valores obtidos para os coeficientes eletro-ópticos, embora sejam baixos, são consistentes com o comportamento demonstrado em resultados conseguidos em estudos semelhantes onde foram analisados outros polímeros[8][42].

#### 4.2.2 Estudo da tensão com temperatura constante

Foram também realizadas medições com o propósito de se estabelecer qual a relação entre o coeficiente eletro-óptico e a variação da tensão aplicada com a temperatura constante.

Na Tabela 4.3 encontram-se representados os valores obtidos para diferentes tensões com uma temperatura constante de  $120^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 4.3: Valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico para tensões diferentes a temperatura constante.

Tensão Aplicada (V)	Coeficiente eletro-óptico ( $pm/V$ )
400	$0,22 \pm 0,03$
800	$0,37 \pm 0,08$
900	$0,48 \pm 0,09$
1000	$0,53 \pm 0,09$

Os valores conseguidos neste estudo da variação da tensão aplicada a temperatura constante também se encontram de acordo com os resultados obtidos em análises do coeficiente eletro-óptico de outros polímeros[8][42], embora sejam novamente baixos em comparação com os valores desses estudos.

No gráfico ilustrado na Figura 4.10 encontram-se os valores do coeficiente eletro-óptico conseguidos em função das tensões de polarização aplicadas.

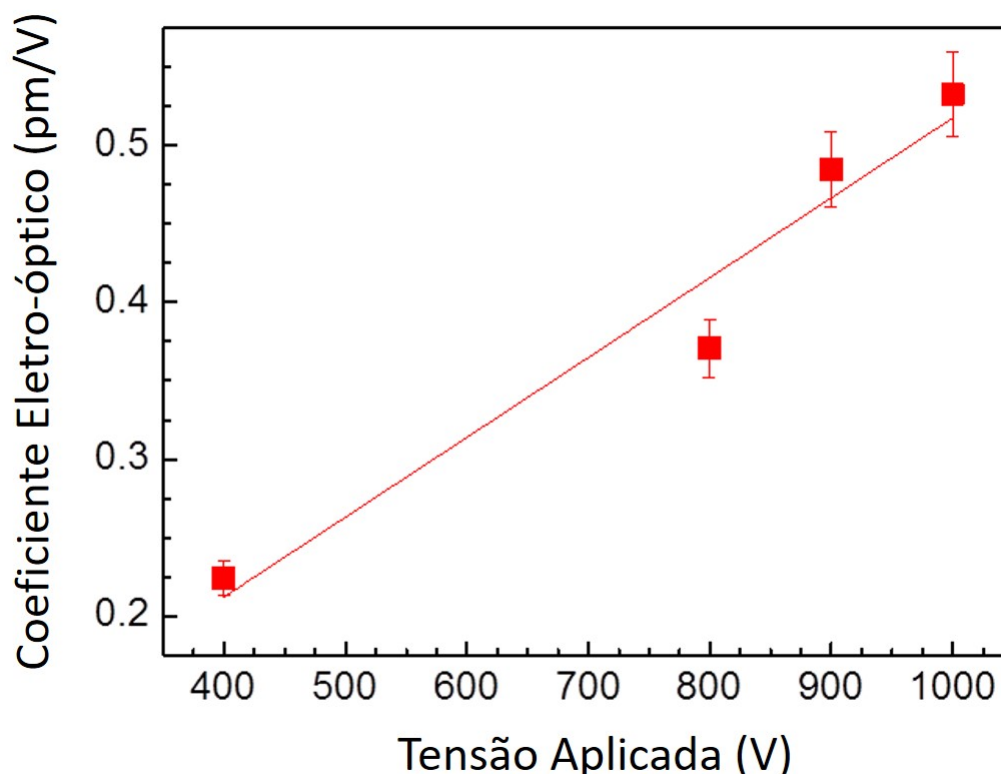


Figura 4.10: Representação gráfica dos valores obtidos para o coeficiente eletro-óptico em função das diferentes tensões analisadas para uma temperatura constante de 120°C.

Através da análise do gráfico acima ilustrado é possível observar que existe uma correlação entre o coeficiente eletro-óptico e a tensão aplicada que é proporcional, isto é, um aumento da tensão aplicada irá corresponder a um aumento do coeficiente eletro-óptico, o que indica que a tensão (à semelhança da temperatura) promove uma polarização que abrange um maior número de cromóforos consoante aumenta esta aumenta. É também relevante de notar que neste caso, em comparação com o estudo realizado onde a foi a temperatura o factor constante, foram atingidos valores do coeficiente eletro-óptico mais elevados, o que por sua vez sugere que se se mantiver a temperatura constante e se for aumentando gradualmente a tensão para valores ainda mais elevados ( $kV$ ) que será possível atingir valores para o coeficiente eletro-óptico também progressivamente mais elevados.

## CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

### 5.1 Conclusões

O objetivo desta dissertação consistiu no estudo das propriedades eletro-ópticas de filmes finos de PAZO e PAZO/PAH após a sua polarização elétrica. Para tal foi estudada a dinâmica de criação e relaxação de birrefringência, bem como a birrefringência residual e por fim procedeu-se à medição do coeficiente eletro-óptico.

Foram produzidos filmes finos poliméricos através das técnicas de camada sobre camada e derramamento. Com vista à produção destes filmes foram preparados três tipos de suportes de vidro: 1) com uma camada de FTO; 2) com uma camada de FTO com um hiato de  $1\text{mm}$  na região central onde o elétrodo foi removido; 3) com uma camada de alumínio depositada por evaporação térmica com um hiato de  $1\text{mm}$  na região central onde foi colocada uma máscara durante o processo de deposição.

Os filmes produzidos pela técnica de camada sobre camada foram apenas depositados sobre os suportes de FTO que apresentavam o hiato na região central do elétrodo, enquanto que técnica de derramamento foi utilizada para a produção de filmes sobre os três tipos de suportes. As soluções preparadas para o desenvolvimento de todos os filmes continham uma concentração de  $0,01\text{M}$ .

Todos os filmes desenvolvidos que possuíam o hiato nos elétrodos foram polarizados através do método de polarização elétrica direta, por forma a se poder averiguar qual o seu comportamento nos processos de criação, relaxação e retenção de birrefringência. Nestas medições os filmes desenvolvidos pela técnica de

camada sobre camada não permitiram a obtenção de resultados fiáveis, uma vez que não foi possível fazer uma distinção entre o sinal proveniente dos filmes e o ruído envolvente.

Os resultados obtidos pelos filmes produzidos pela técnica de derramamento permitiram concluir que tanto a intensidade máxima de criação de birrefringência como a birrefringência residual após o processo de relaxação apresentam um comportamento proporcional ao aumento da temperatura de polarização (tensão de polarização constante) bem como ao aumento da tensão de polarização aplicada aos filmes (temperatura de polarização constante). Isto sugere que estes dois fatores (temperatura e tensão) promovem a orientação e retenção de birrefringência.

Embora todos os filmes polarizados por polarização elétrica direta tenham sido utilizados na medição do efeito eletro-óptico, não foi possível obter resultados fiáveis uma vez que o sinal eletro-óptico proveniente destes não possuía intensidade suficientemente elevada para ser distinguida do ruído presente. Isto indica que a orientação dos cromóforos não foi conseguida de forma satisfatória, bem como que a quantidade de moléculas cromóforas presente nos filmes possa ser baixa, resultando numa fraca intensidade de sinal detetado.

Os filmes produzidos pela técnica de derramamento sobre os suportes de FTO sem hiato entre a camada de elétrodos foram polarizados pelo método de tródo corona. Embora este método tenha permitido alcançar tensões de polarização mais elevadas, não foi possível medir o sinal de birrefringência enquanto os filmes eram polarizados devido à natureza da geometria da montagem em si. No entanto os filmes polarizados por este método apresentaram efeito eletro-óptico mensurável. Estes resultados possibilitaram inferir quanto ao comportamento do coeficiente eletro-óptico quando exposto a variações na temperatura de polarização (tensão de polarização constante) e na tensão de polarização (temperatura de polarização constante). Desta forma, foi possível verificar que um aumento tanto na temperatura como na tensão de polarização conduzem a um aumento do coeficiente eletro-óptico, sendo que no caso em que se fez variar a tensão e a temperatura se manteve constante os resultados obtidos foram mais elevados do que no caso contrário.

O valor máximo obtido para o coeficiente eletro-óptico foi de  $0,53 \pm 0,09 \text{ pm/V}$ , medido em filmes de PAZO produzidos pela técnica de derramamento sobre suportes de FTO. Os filmes foram aquecidos até uma temperatura de polarização de  $120^\circ\text{C}$  e polarizados durante 45 minutos pelo método de tródo de corona com uma tensão de polarização de  $1000\text{V}$  e de seguida deixados arrefecer até  $25^\circ\text{C}$  (mantendo a tensão de polarização aplicada). Depois de polarizados foram

transferidos para o porta amostras do sistema de medição do efeito eletro-óptico e procedeu-se à medição do coeficiente eletro-óptico.

Considerando os resultados obtidos e apresentados ao longo desta dissertação, conclui-se que os objetivos inicialmente propostos foram atingidos, uma vez que as técnicas e métodos desenvolvidos permitiram que o processo de birrefringência e o coeficiente eletro-óptico do polímero PAZO fossem investigados.

## 5.2 Perspetivas Futuras

Dada a dificuldade em obter resultados para os filmes produzidos pela técnica de camada sobre camada, seria interessante desenvolverem-se filmes com um maior número de bicamadas (superior às 40 testadas) e utilizarem-se também soluções com concentrações mais elevadas (em ambas as técnicas de produção de filmes finos), possivelmente 0,02M e 0,03M, aumentando assim a densidade de cromóforos presentes nos filmes e conduzindo a um sinal detetado mais intenso.

Seria também oportuno melhorar o sistema de polarização elétrica direta, possibilitando desta forma o uso de tensões de polarização mais elevadas, o que por sua vez poderá resultar numa melhoria no sinal detetado, sem que ocorram descargas que danifiquem o material e os filmes utilizados.

Sugere-se também que o sistema de polarização por tríodo de corona seja melhorado por forma a que seja possível efetuarem-se medições de birrefringência enquanto os filmes são polarizados, permitindo assim que o processo de polarização seja acompanhado de uma forma mais próxima podendo-se extrair resultados e conclusões também dessa componente.

Por fim, uma outra proposta seria a utilização de materiais diferentes na produção dos filmes finos, nomeadamente o uso de outros polímeros por forma a que os métodos desenvolvidos e aplicados neste trabalho sejam utilizados para o análise de materiais que ainda não foram submetidos a este tipo de estudos.

## 5.3 Trabalho publicado no âmbito da tese

**Artigo:** “*Electric-field Induced Birefringence in Azobenzene Thin Films*”, Paulo M. Zagalo, Gonçalo Magalhães-Mota, Susana Sérgio, Paulo A. Ribeiro and Maria Raposo, Proceedings of the 5th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS 2017), Porto – Portugal, February 27 - March 1, edited by Paulo A. Ribeiro and Maria Raposo, SCITEPRESS – Science and Technology Publications, Lda., pages 381-385, 2017, ISBN: 978-989-758-223-3.

O artigo encontra-se no Apêndice C.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] B. E. A. Saleh e M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. 1st. Wiley-Interscience, 1991. ISBN: 0-471-83965-5.
- [2] S. Kasap. *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*. 2nd. Pearson Education Limited, 2013. ISBN: 9780132151498.
- [3] R. Photonics. *Pockels Effect*. "[https://www.rp-photonics.com/pockels\\_effect.html](https://www.rp-photonics.com/pockels_effect.html)". [Consultado em: 15-03-2016].
- [4] I. Optics. *Pockels Cells*. "<http://www.inradoptics.com/products/crystal-devices/pockels-cells>". [Consultado em: 15-03-2016].
- [5] R. Photonics. *Kerr Effect*. "[https://www.rp-photonics.com/kerr\\_effect.html](https://www.rp-photonics.com/kerr_effect.html)". [Consultado em: 15-03-2016].
- [6] E. B. Online. *Kerr electro-optic effect*. "<http://www.britannica.com/science/Kerr-electro-optic-effect#ref7513>". [Consultado em: 15-03-2016].
- [7] R. J. Smith. "Imaging of the magnetic field structure in megagauss plasmas by combining pulsed polarimetry with an optical Kerr effect shutter technique". Em: *Review of Scientific Instruments* 81.10 (2010), pp. 2008–2011. ISSN: 00346748. DOI: 10.1063/1.3492380.
- [8] P. A. Ribeiro. "Caraterização Dielétrica e Eletroóptica do Copolímero Acrílico Funcionalizado com o Cromóforo 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno". Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 1999, p. 229.
- [9] J. Frejlich. *Photorefractive materials*. 2006. ISBN: 9780471748663.
- [10] A. d. L. Moura. "Medida do coeficiente eletroóptico efetivo e determinação do coeficiente de blindagem do campo elétrico aplicado em cristal fotorefrativo Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> nominalmente puro utilizando uma configuração de incidência oblíqua: modelo e experimento". Tese de Doutorado. Universidade Federal de Alagoas, 2013.

- [11] M. Henry, S. Mallick, D. Rouède, L. E. Celaya e A. Garcia Weidner. "Propagation of light in an optically active electro-optic crystal of Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>: Measurement of the electro-optic coefficient". Em: *Journal of Applied Physics* 59.8 (1986), pp. 2650–2654. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.336969.
- [12] G. M. Barreto. "Desenvolvimento de um Sistema para a Medição do Efeito Electroóptico". Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2015.
- [13] C. Shen, H. Zhang, Y. Zhang, H. Xu, H. Yu, J. Wang e S. Zhang. "Orientation and Temperature Dependence of Piezoelectric Properties for Sillenite-Type Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> and Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> Single Crystals". Em: (2014), pp. 141–151. DOI: 10.3390/cryst4020141.
- [14] P. Hariharan. *Optical Interferometry*. 2nd. Academic Press, 2003.
- [15] J. S. Lundeen. *Visibility in a Mach-Zehnder, Michelson or Sagnac interferometer*. "[http://en.wikipedia.org/wiki/Interferometric\\_visibility](http://en.wikipedia.org/wiki/Interferometric_visibility)". [Consultado em: 23-03-2016].
- [16] E. Dorn. *Zeitschrift für Instrumentenkunde Vol. 11*. 1ª. Verlag von Julius Springer, 1881.
- [17] E. Dorn. *Zeitschrift für Instrumentenkunde Vol. 12*. 1ª. Verlag von Julius Springer, 1882.
- [18] B. Engineering. *Michelson Interferometer Operation*. "<http://blockeng.com/technology/ftirtechnology.html>". [Consultado em: 23-03-2016].
- [19] *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*. 1st. Elsevier Publishing Company, 1967.
- [20] R. J. S. David W. Ball John W. Hill. *The Basics of General, Organic, and Biological Chemistry, v. 1.0*. "[http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/reader/2547?e=gob-ch13\\_s07](http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/reader/2547?e=gob-ch13_s07)". [Consultado em: 25-03-2016].
- [21] SIGMA-ALDRICH. *Azobenzene*. "<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/424633?lang=pt&region=PT>". [Consultado em: 25-03-2016].
- [22] P. D. A. Farinha. "Desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de carga utilizando filmes finos de PAZO". Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [23] A. Püntener e C. Page. "European Ban on Certain Azo Dyes". Em: (2004), p. 5. URL: <http://www.tfl.com/web/files/eubanazodyes.pdf>.
- [24] G. S. Hartley. "The Cis-form of Azobenzene". Em: *Nature* 140 (1937).



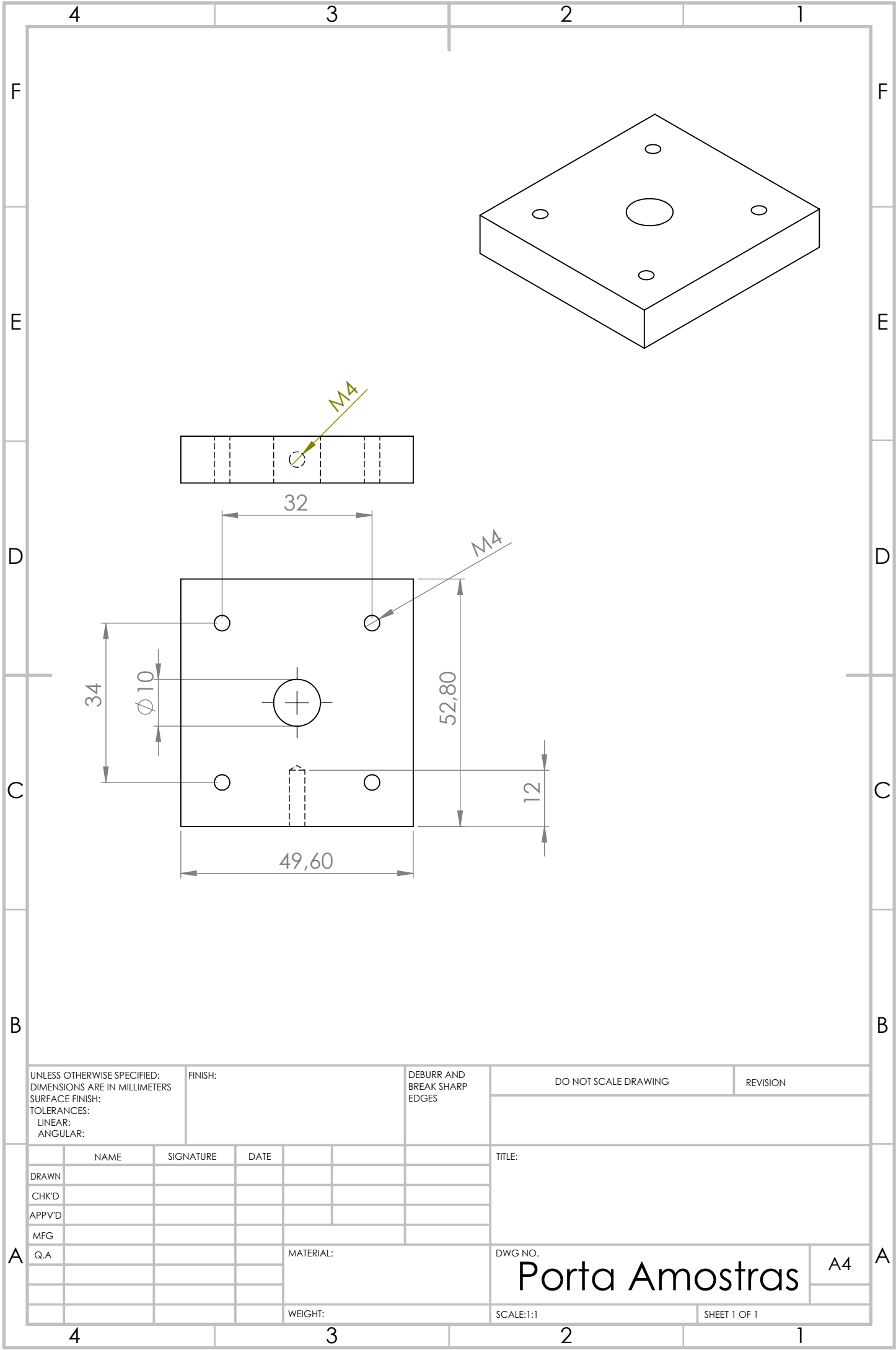
- [25] Z Sekkat, J Wood e W Knoll. "Reorientation mechanism of azobenzenes within the trans. fwdarw. cis photoisomerization". Em: *The Journal of Physical Chemistry* (1995), pp. 17226–17234. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100047a029. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100047a029>.
- [26] P. U. Veer. "Investigation of the Surface Relief Grating formation on amorphous azobenzene polymer films". Tese de doutoramento. 2009.
- [27] R. H. El Halabieh, O. Mermut e C. J. Barrett. "Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores". Em: *Pure and Applied Chemistry* 76.7-8 (2004), pp. 1445–1465. ISSN: 0033-4545. DOI: 10.1351/pac200476071445.
- [28] SIGMA-ALDRICH. *Poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt]*. "<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/346411?lang=pt&region=PT>". [Consultado em: 25-03-2016].
- [29] Q. Alexandra. "Estudo da formação de filmes nanoestruturados para aplicação em fotónica". Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2007, p. 193.
- [30] A. Monteiro. "Estudo da dinâmica da criação e da relaxação de birrefringência fotoinduzida em filmes automontados de PAH/PAZO". Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [31] SIGMA-ALDRICH. *Poly(allylamine hydrochloride)*. "<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polyallylaminehydrochloride123457155012411?lang=pt&region=PT>". [Consultado em: 25-03-2016].
- [32] S. Optik, F. Nipis, T. Oksida e T. Florin. "Structural , Optical and Electrical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Deposited Using Inkjet Printing Technique". Em: 40.3 (2011), pp. 251–257.
- [33] P. I. Custódio. "Desenvolvimento de heterojunções híbridas nanoestruturadas para aplicação em células solares". Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [34] R. K. Iler. "MULTILAYERS OF COLLOIDAL PARTICLES\* R. K. Iler". Em: 594 (1966), pp. 569–594.

- [35] G Decher e J Schmitt. “Fine-Tuning of the film thickness of ultrathin multi-layer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes”. Em: *Progress in Colloid & Polymer Science* 89 (1992), pp. 160–164. DOI: 10.1007/BFb0116302. URL: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/%2FBFb0116302>.
- [36] Â. C. Perinotto. “AngeloPerinotto\_M.pdf”. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2005, p. 69. URL: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-11062008-095810/pt-br.php>.
- [37] *Electrical Breakdown and Discharges in Gases, Part B - Macroscopic Processes and Discharges*. Plenum Press, 1983.
- [38] J. A. G. B. Gross e G. F. L. Ferreira. “Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena”. Em: *IEEE* (1981), pp. 39–44.
- [39] P. M. Zagalo, G. Magalhães-mota, S. Sérgio, P. A. Ribeiro e M. Raposo. “Electric-Field induced Birefringence in azobenzene thin films”. Em: (2017).
- [40] Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, O. N. Oliveira e M. Raposo. “Long-Term Stability at High Temperatures for Birefringence in PAZO/ PAH Layer-by-Layer Films”. Em: *ACS Applied Materials and Interfaces* 4 (2012), pp. 1470–1477.
- [41] M. J. Shin, H. R. Cho, S. H. Han e J. W. Wu. “Mach-Zehnder Interferometry Measurement of the Electro-Optic Effect in a Poled Polymer Film”. Em: *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 316.4 (1998), pp. 61–66. ISSN: 1058-725X. DOI: 10.1080/10587259808044460.
- [42] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn e S. J. Lalama. “Electro-optic phase modulation and optical secondharmonic generation in corona-poled polymer films”. Em: 1800 (1988), pp. 4–7. DOI: 10.1063/1.99785.



## **DESENHOS TÉCNICOS PORTA AMOSTRAS E BARRAS DE ACRÍLICO**





UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:  
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS  
SURFACE FINISH:  
TOLERANCES:  
LINEAR:  
ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND  
BREAK SHARP  
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE		
DRAWN					
CHK'D					
APPV'D					
MFG					
Q.A					

MATERIAL:

WEIGHT:

TITLE:

DWG NO.

Porta Amostras

A4

SCALE:1:1

SHEET 1 OF 1



4

3

2

1

F

F

E

E

D

D

C

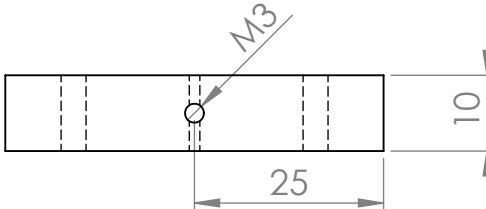
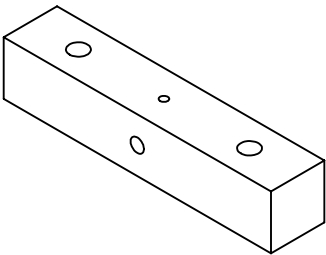
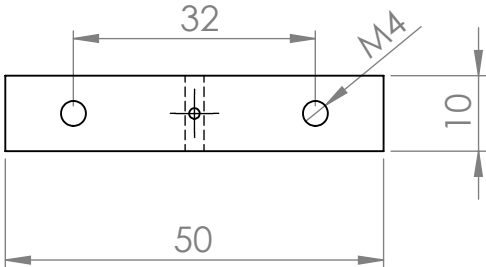
C

B

B

A

A



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:  
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS  
SURFACE FINISH:  
TOLERANCES:  
LINEAR:  
ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND  
BREAK SHARP  
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE		
DRAWN					
CHK'D					
APPV'D					
MFG					
Q.A					

MATERIAL:

WEIGHT:

TITLE:

DWG NO.

Barras acrílico

A4

SCALE:1:1

SHEET 1 OF 1



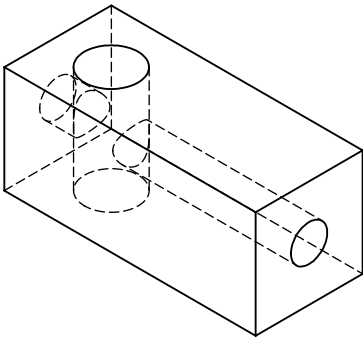



APÊNDICE

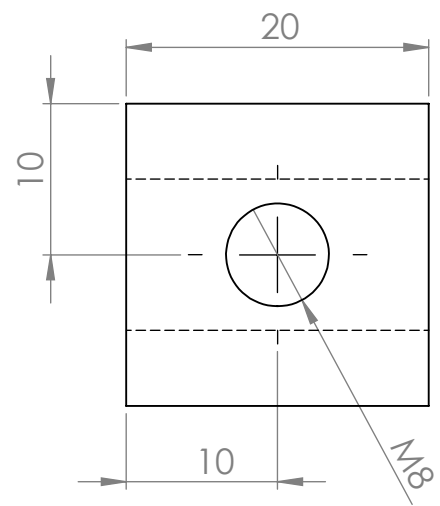
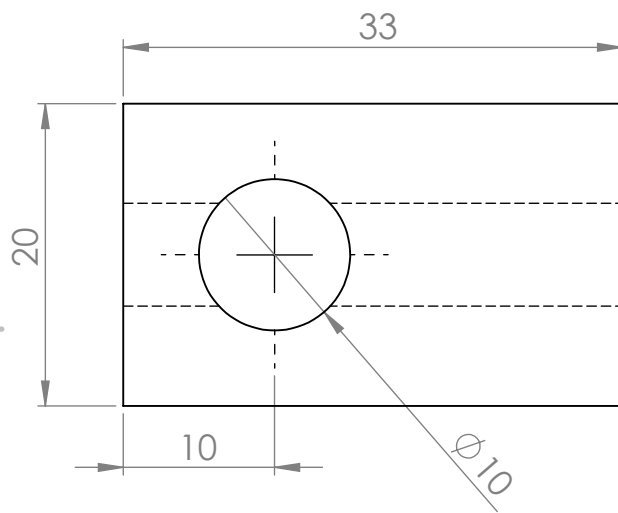
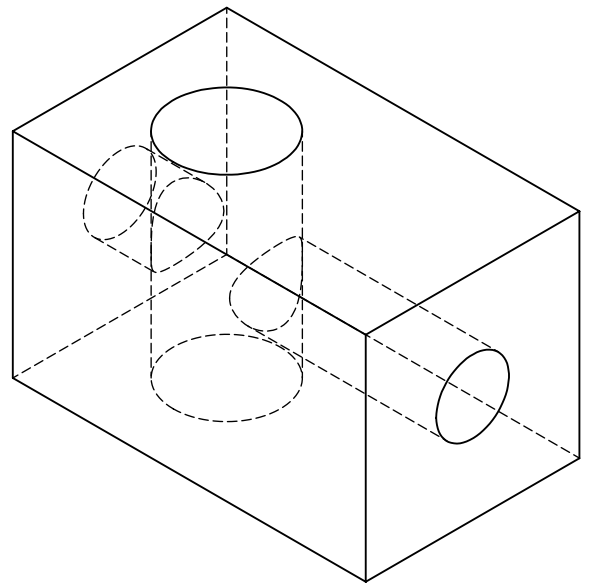


## DESENHOS TÉCNICOS TRÍODO DE CORONA



	4	3	2	1																																																																												
F						F																																																																										
E						E																																																																										
D	<div></div> <div></div>					D																																																																										
C						C																																																																										
B						B																																																																										
A	<div><div><div>UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES:   LINEAR:   ANGULAR:</div><div>FINISH:</div><div>DEBURR AND BREAK SHARP EDGES</div><div>DO NOT SCALE DRAWING</div><div>REVISION</div></div><table><tr><td></td><td>NAME</td><td>SIGNATURE</td><td>DATE</td><td></td><td></td><td></td><td>TITLE:</td></tr><tr><td>DRAWN</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td rowspan="5"></td></tr><tr><td>CHK'D</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>APPV'D</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>MFG</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Q.A</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>MATERIAL:</td><td>DWG NO.</td><td rowspan="3">Suporte</td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>WEIGHT:</td><td>SCALE:1:1</td></tr><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>SHEET 1 OF 1</td></tr></table></div>						NAME	SIGNATURE	DATE				TITLE:	DRAWN								CHK'D							APPV'D							MFG							Q.A												MATERIAL:	DWG NO.	Suporte													WEIGHT:	SCALE:1:1								SHEET 1 OF 1	A
	NAME	SIGNATURE	DATE				TITLE:																																																																									
DRAWN																																																																																
CHK'D																																																																																
APPV'D																																																																																
MFG																																																																																
Q.A																																																																																
					MATERIAL:	DWG NO.	Suporte																																																																									
					WEIGHT:	SCALE:1:1																																																																										
							SHEET 1 OF 1																																																																									
	4	3	2	1																																																																												





UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:  
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS  
SURFACE FINISH:  
TOLERANCES:  
    LINEAR:  
    ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND  
BREAK SHARP  
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

TITLE:

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN			
CHK'D			
APP'VD			
MFG			
Q.A			

**MATERIAL:**

DWG NO.

# Suporte ponta

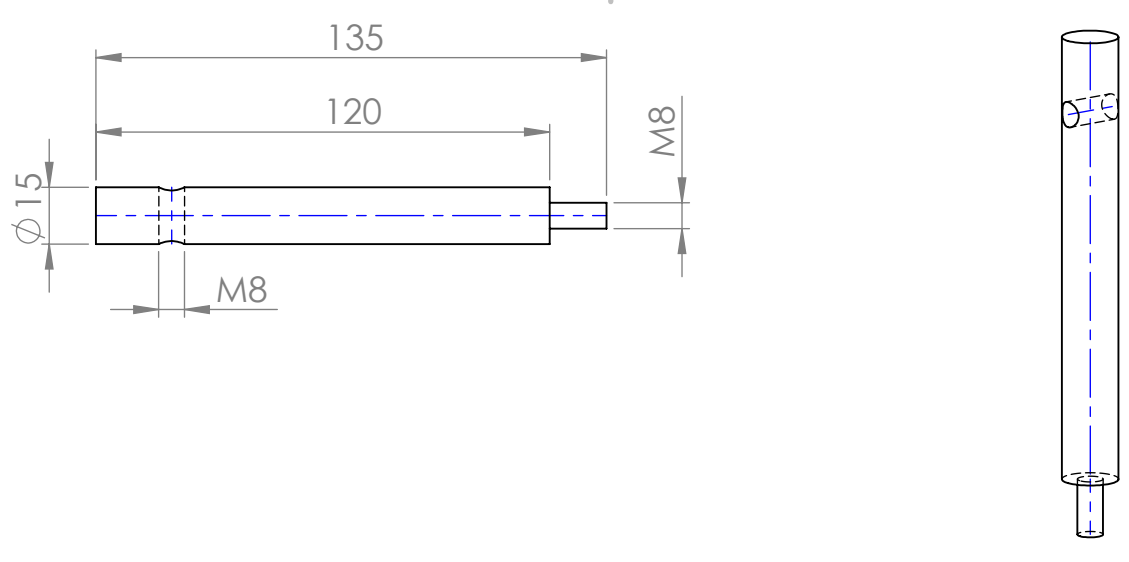
A4

WEIGHT:

SCALE:2:1

SHEET 1 OF 1



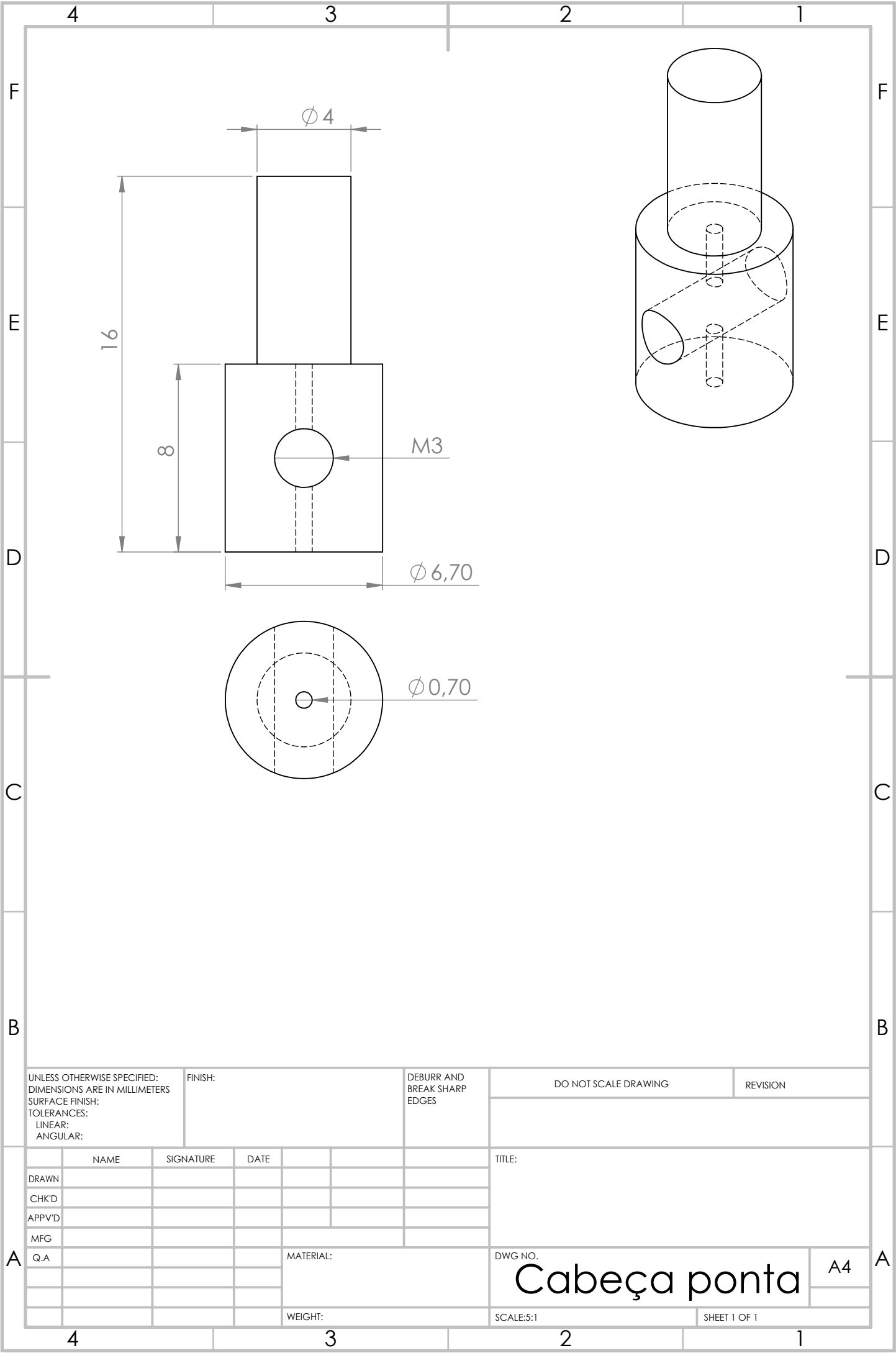
	4	3	2	1			
F	<div></div>					F	
E						E	
D						D	
C						C	
B						B	
A	UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES	DO NOT SCALE DRAWING	REVISION
DRAWN		NAME	SIGNATURE	DATE	TITLE:		
CHK'D							
APPV'D							
MFG							
Q.A							
				MATERIAL:	DWG NO.		A4
					Ponte Ponta		
					SCALE:1:2		SHEET 1 OF 1
				WEIGHT:			
	4	3	2	1			











UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:  
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS  
SURFACE FINISH:  
TOLERANCES:  
LINEAR:  
ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND  
BREAK SHARP  
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE		
DRAWN					
CHK'D					
APPV'D					
MFG					
Q.A					

MATERIAL:

WEIGHT:

TITLE:

DWG NO.

Cabeça ponta

A4

SCALE:5:1

SHEET 1 OF 1



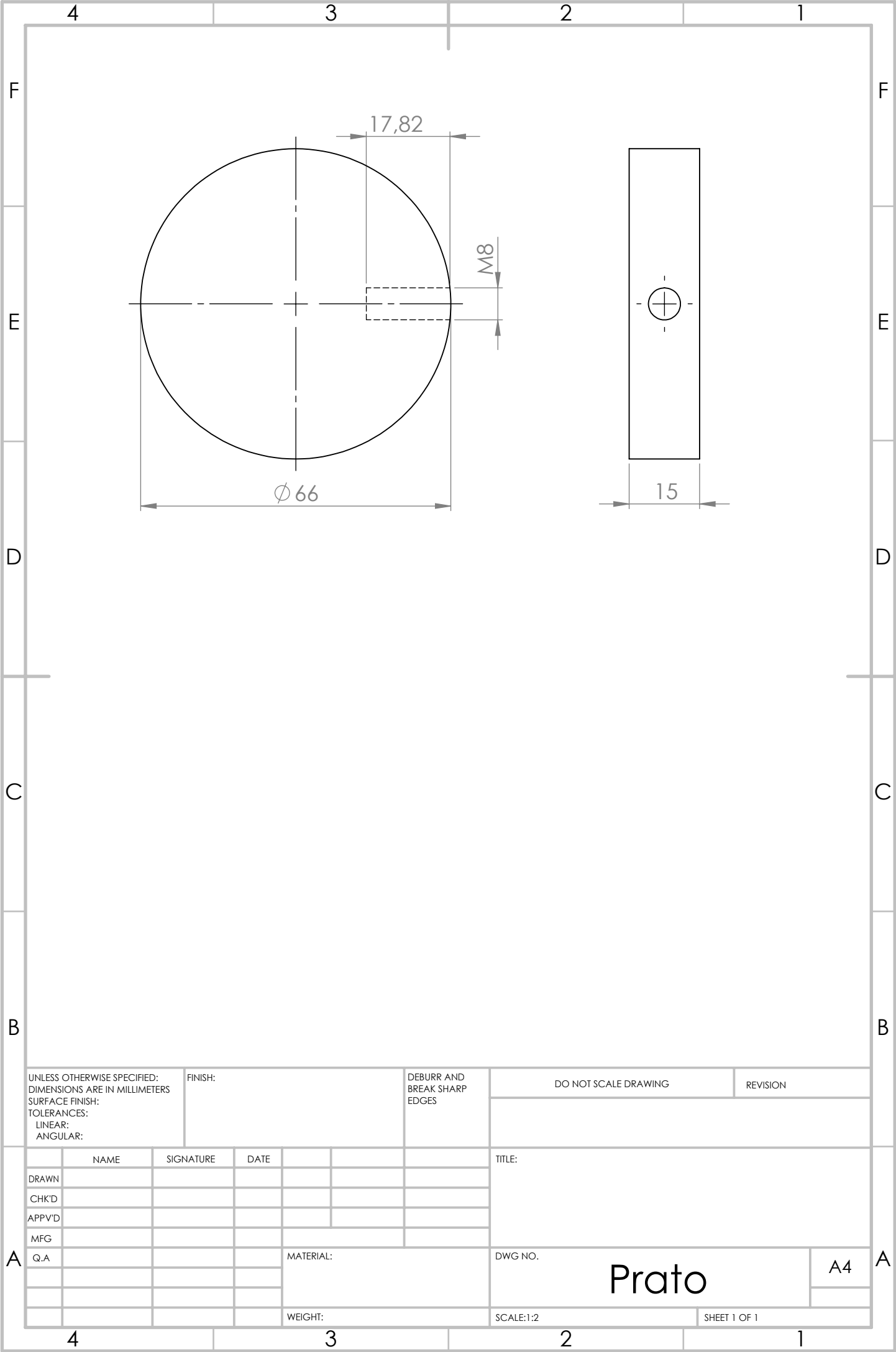












UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:  
DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS  
SURFACE FINISH:  
TOLERANCES:  
LINEAR:  
ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND  
BREAK SHARP  
EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE			
DRAWN						
CHK'D						
APPV'D						
MFG						
Q.A						

TITLE:

MATERIAL:

DWG NO.

Prato

A4

WEIGHT:

SCALE:1:2

SHEET 1 OF 1





## **ARTIGO - *Electric-Field induced Birefringence in azobenzene thin films***

Artigo aceite para apresentação oral na conferência PHOTOPTICS 2017 e publicado em *Proceedings of the 5th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology*, páginas 381-385

# Electric-Field induced Birefringence in azobenzene thin films

Paulo M. Zagalo, Gonçalo Magalhães-Mota, Susana S rio, Paulo A. Ribeiro and Maria Raposo  
*CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal*  
*{p.zagalo, g.barreto}@campus.fct.unl.pt, {susana.serio, pfr, mfr}@fct.unl.pt*

**Keywords:** Birefringence, Azobenzene, PAZO, thin films, Energy harvesting.

**Abstract:** It has been recently shown that solar light is able to induce a small birefringence in azo-benzene chromophore containing thin films, parallel to its surface. In order to enhance this effect, towards the development of energy harvesting devices, poly{1-(4-(3-carboxy-4-hydroxy-phenylazo)benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl, sodium salt} (PAZO) cast films were thermally polarized to achieve a net dipole moment in the medium. Therefore, creation and relaxation kinetics curves of PAZO cast films were obtained in terms of poling at different temperatures and applied voltages. Results show that the maximum birefringence induced is proportional to both temperature and applied external electrical field while the relaxation curves reveal that the residual birefringence increases with the temperature, behaviour which is indicative of cooperative orientation processes between the chromophores which in turn guarantees the stability of chromophores orientation.

## 1 INTRODUCTION

The growing requirements for optical signal processing in current optical fibre based telecommunications is seeking for the development of novel photonic devices, capable of processing optical signals, towards higher processing rates capabilities and lower energy consumption. Among other functionalities of interest to be addressed are light modulation, optical amplification, optical multiplexing/ demultiplexing, optical selective filtering, optical storage and energy harvesting, all to be integrated in an all-optical based architecture.

The development of novel optical devices for integrated optics requires the addressing of both novel materials and material processing procedures. Photonic materials of particular interest are those containing highly polarizable chromophore molecules. Among these the azo-benzene based chromophores have been arousing much attention from the scientific community as a result of their photochromic features. These are formed by a pair of benzene rings chemically bound together via two double bonded nitrogen atoms and having a donor group in one of the benzene ring and an acceptor on the other. The main interest for the azo-chromophores comes from their photoisomerization capabilities

which induces spatial rearrangement of the chromophore molecules, as result of trans-cis-trans conformation interchange (Hartley,1937) (Natansohn & Rochon, 2002). This process under certain light conditions, light wavelength and polarization state, can give rise to anisotropy creation within the medium containing the azo-chromophores and resulte in a net birefringence (Kasap, 2013). This feature can be of particular interest for the creation of energy harvesting devices, based on the photoelectret concept (Farinha, 2016). These devices consist of a medium having oriented dipoles, thus with a net polarization, which can be changed by an external stimulus, in a process that can give to the delivery of electrical current to an external circuit. Changes in device polarization can be achieved either by mechanical stress, temperature, chemical reaction, or in the case of phtotoisomerizable azochromophores by light. For device production, generally the azochromophores are incorporated in a polymeric matrix and processed in electrode thin film form. The orientation of electrical dipoles can be achieved by optical poling or by the application of an external electric field at temperatures close to that of the glass transition temperature and then cooled down to room temperature with the electrical field applied.

In this work the birefringence induced by external poling electric filed will be investigated in thin films

of the azo-polymer poly{1-(4-(3-carboxy-4-hydroxy-phenylazo) benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl, sodium salt} (PAZO) in terms of poling temperature and polarization voltage, having in view its use in energy harvesting devices.

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 Materials and Methods

Poly{1-(4-(3-carboxy-4-hydroxy-phenylazo)benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl, sodium salt} (PAZO), figure 1, was acquired from Sigma Aldrich. Cast films of PAZO were prepared by spilling drops of PAZO solution with  $10^{-2}$  M concentration using methanol as solvent onto BK7 glass substrates with two regions of FTO 1 mm apart. For this, glass supports with a FTO layer with a thickness of  $414 \pm 6$  nm were used, and, in the middle, a 1 mm strip of FTO was removed from the glass support by depositing a mash of zinc metallic powder with a few droplets of hydrochloric acid on it. The cast films were then dried by leaving the solid supports with PAZO solution in a desiccator for about two hours.

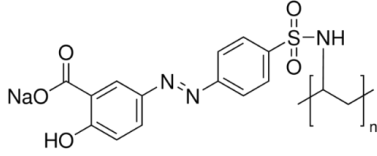


Figure 1: Chemical structure of the PAZO.

### 2.2 Birefringence Measurements

The samples were placed in a sample holder with heating facilities and two electrical spring metallic probes were used to connect the FTO electrodes with a high voltage power supply HCN14 (0-20 kV) for sample poling. The spring probes were placed in contact with the opposite ends of the FTO conducting surfaces. A laser beam was then made go impinge the sample, in the gap between electrodes, and hit a photodetector that was connected to a National Instruments SCB-68 tracer. The sample was placed between crossed polarizers, as depicted in Figure 2 (Monteiro-Timóteo, 2016). The laser and photodetector used were a Melles Griot with 6,35 mW and 632.8 nm and a Newport Corporation 818-UV/DB (200-1100 nm), respectively. The samples were heated to different temperatures while keeping the electric field applied. Under these conditions, the

transmitted signal intensity can be related to birefringence by the expression:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi l} \sin \sqrt{\frac{I}{I_0}}^{-1} \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the probe beam,  $l$  the film thickness,  $I_0$  the incident beam intensity, and  $I$  the intensity after the analyzer. The transmitted light through crossed polarizers reaching the photodetector was monitored during polarization process and during polarization relaxation after electrical field removal.

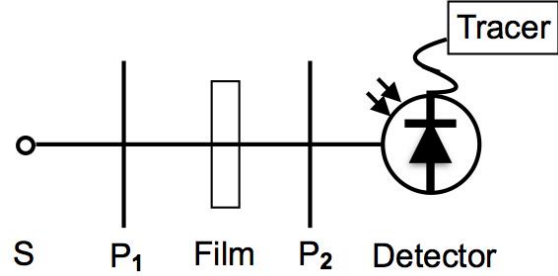


Figure 2: Schematic of the configuration implemented to measure the birefringence in the films.

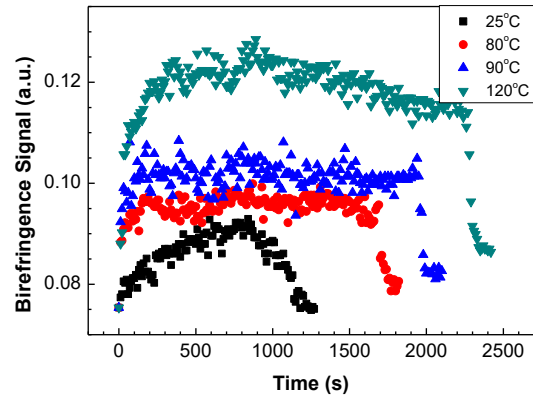


Figure 3: Birefringence creation and relaxation kinetics curve at room temperature obtained in PAZO cast films with a voltage of 600V applied.

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

The birefringence creation and relaxation kinetics curves obtained for PAZO cast films are shown in Figure 3. The birefringence creation curves correspond to the increase of transmitted light signal until the applied voltage of 600V be turned off; while the birefringence relaxation curve is obtained immediately after the voltage be turned off and corresponds to a decrease of the transmitted signal.

The obtained curves present a similar behaviour of the photoinduced birefringence build-up (Ferreira, 2007) (Ferreira, 2012), increasing the value of birefringence with the time of application of the electrical field.

The photoinduced birefringence creation kinetics curves can be analysed fitting the experimental data to a sum of two exponential functions, which indicates the presence of two distinct processes in accordance with literature (Ferreira, 2012). One of these process is a fast process usually assigned to the birefringence induced by instantaneous polarization, which depends on the free local volume available and on interactions between chromophores. While the second is a slower process attributed to the main chain mobility, which relies on chain size and interactions between polymeric chains. In the present case, the birefringence creation,  $I_{writing}$ , is relatively slow so that the experimental data can be fitted by a single exponential function:

$$I_{writing} = I_{w0} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_w}\right) \right) \quad (2)$$

where  $I_{w0}$  is the pre-exponential factor that represents the magnitude of the process and  $\tau_w$  is the characteristic time constant. The values of writing characteristic times obtained from birefringence induced by electrical field are displayed in table 1.

Table 1 – Writing and relaxation characteristic times obtained from fitting of curves of figure 3.

Temperature (°C)	$\tau_w$ (s)	$\tau_{r1}$ (s)
25	$670 \pm 80$	$88 \pm 7$
80	$20 \pm 1$	$36 \pm 2$
90	$18 \pm 1$	$24 \pm 1$
120	$3.5 \pm 0.5$	$31 \pm 1$

From the obtained birefringence creation curves one can observe that the induced birefringence increases, as temperature increases. Opposite results have been obtained by Ferreira et al (Ferreira, 2012) in poly(allylamine hydrochloride) (PAH)/PAZO Layer-by-Layer (LbL) films when irradiated with the 488 and 514 nm lines of a tunable Ar<sup>+</sup> laser, used as writing beams for inducing birefringence. In fact, it has been shown that birefringence decreases linearly with the increase of temperature. For the present case, the maximum attained birefringence increases linearly with temperature, as can be seen in graph of figure 4, which indicates that the temperature promotes dipolar orientation.

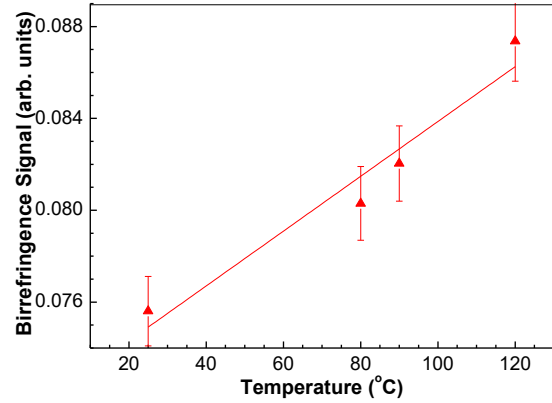


Figure 4: Maximum intensity of birefringence for PAZO cast films attained at different temperatures with a constant voltage of 600V applied.

The birefringence decay curves can be fitted with two exponential Debye like processes as follows:

$$I_{relaxation} = I_{r1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{r1}}\right) + I_{r2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{r2}}\right) \quad (3)$$

where  $I_{r1}$  and  $I_{r2}$  are the pre-exponential factors for the birefringence normalized intensity,  $\tau_{r1}$  and  $\tau_{r2}$  are the characteristic time constants of the processes. The process with shorter characteristic time is usually associated with dipole disorientation and the one with longer characteristic time the long-term relaxation related to disorientation arising from the movement of polymer chains. In the present case, the second process revealed to be slow enough so that the relaxation kinetics curves were fitted with an exponential decay curve plus a constant. The relaxation characteristics are also displayed in table 2.

It should be also worth to refer that the residual birefringence after the relaxation of orientated chromophores, which follows the fast relaxation process, increases as the temperature increases as shown in graph figure 5, where the residual birefringence signal is plotted as a function of temperature. This result indicates that temperature promotes the chromophores orientation and the alignment is contributing to the cooperative aggregation which was proven to be more effective in accordance with photoinduced birefringence results obtained in PAH/PAZO LbL films (Ferreira, 2012).

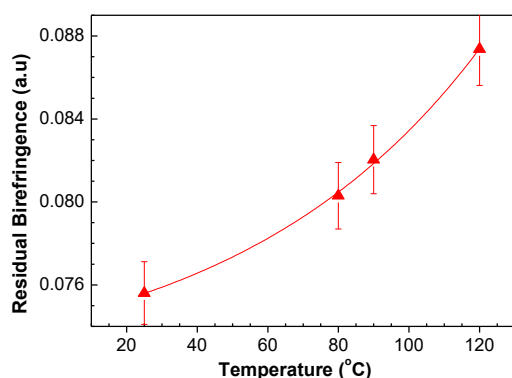


Figure 5: Residual birefringence after the fast relaxational process for PAZO cast films firstly subjected at different temperatures with a constant voltage of 600V applied. The solid line is a guideline.

Figure 6 shows the birefringence creation and relaxation kinetics curves obtained for PAZO cast films by applying different poling voltages, while maintaining the temperature constant at 120°C. From these results, one can conclude that the induced birefringence increases with the applied electrical field established in the gap between electrodes.

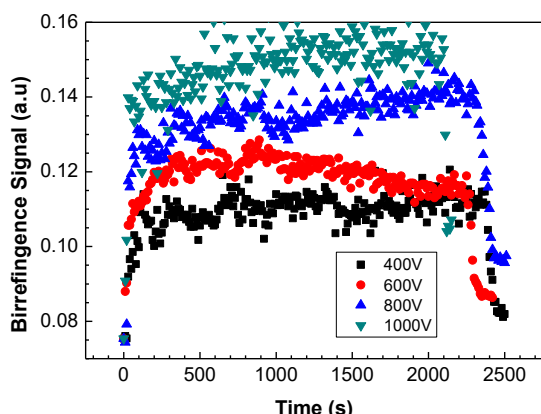


Figure 6: Birefringence creation and relaxation kinetics curve at room temperature obtained in PAZO cast films with different voltages applied. The temperature was maintained constant at 120°C.

By plotting the maximum birefringence attained versus the applied voltage, as shown in figure 7 one can conclude that induced birefringence is proportional to the applied external electrical field. These results show that it possible to orientate the chromophore of the PAZO molecules and to create a net birefringence in the medium by applying an external electrical field. If the medium is now subjected to polarized light, one expects that azo-

chromophores will be able to experience successive cis-trans-cis processes, which induce changes in sample dipole moment and thus can deliver current to an external circuit.

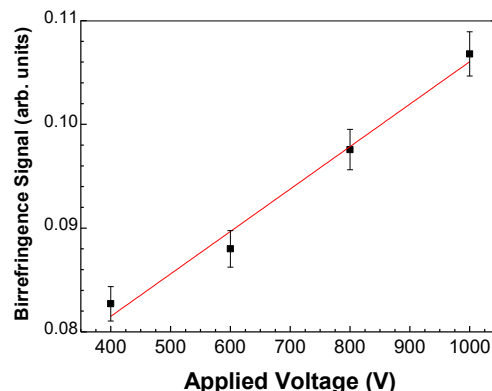


Figure 7: Maximum intensity of birefringence for PAZO cast films attained with different voltages applied. The temperature was maintained constant at 120°C.

## 4 CONCLUSIONS

This work demonstrates that birefringence can be induced in PAZO cast films by electrical poling close the glass transition temperature. The birefringence kinetics curves revealed that the maximum birefringence induced is proportional to both temperature and applied electrical field. Moreover, the obtained values of characteristic times of birefringence creation and relaxation kinetics curves are strongly dependent of temperature, allowing to conclude the poling process is much more effective at high temperatures and high applied voltage. The relaxation curves reveals that the residual birefringence also increases with temperature which indicates that cooperative processes between the chromophores are taking place in such a way that guarantees the stability of chromophores orientation. One expects that after electrical poling, if the medium is subjected to polarized light, more azo-chromophores are now be able to experience successive cis-trans-cis processes, which induce changes in sample dipole moment and thus can deliver current to an external circuit.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Portuguese research Grant UID/FIS/00068/2013 through FCT-MEC, the "Plurianual" financial contribution of "Fundação para a Ciência e Tecnologia" (Portugal) and by the project POCTI/FAT/47529/2002 (Portugal).

## REFERENCES

- Farinha, P., Sérgio, S., Ribeiro, P.A., Raposo, M., 2016. Birefringence Creation by Solar Light - A New Approach to the Development of Solar Cells with Azobenzene Materials, In Proceedings of the 4th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS 2016), 365-368.
- Ferreira, Q., P. J. Gomes, M. Raposo, J. A. Giacometti, O. N. Oliveira Jr. P. A. Ribeiro, 2007. Influence of Ionic Interactions on the Photoinduced Birefringence of Poly[1-[4-(3-Carboxy-4-Hydroxyphenylazo) Benzene Sulfonamido]-1,2-Ethanediy], Sodium Salt] Films, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 2659–2666.
- Ferreira, Q., Ribeiro, P.A., Oliveira Jr., O. N., Raposo, M., 2012. Long-term stability at high temperatures for birefringence in PAZO/PAH layer-by-layer films, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 1470-1477.
- Hartley, G. S.; 1937. The cis-form of azobenzene, *Nature*, 140, 281.
- Kasap, S.O., 2013. Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices. Pearson Education Limited, 2nd edition.
- Monteiro Timóteo, A.M, Ribeiro, J. H.F., Ribeiro, P.A., Raposo, M., 2016. Dynamics of creation photoinduced birefringence on (PAH/PAZO)<sub>n</sub> layer-by-layer films: Analysis of consecutive cycles. *Optical Materials* 51, 18–23.
- Natanson, A., Rochon, P., 2002, Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chem. Rev.* 102, 4139–4175.